



**Helder José Coimbra  
de Oliveira**

**Evolução da composição de vidrados mates para  
revestimento de monoporosa e pavimento de grés  
porcelânico: substituição do ZnO.**





**Helder José Coimbra  
de Oliveira**

**Evolução da composição de vidrados mates para  
revestimento de monoporosa e pavimento de grés  
porcelânico: substituição do ZnO.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor João António Labrincha Batista, Professor associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha esposa e filhos pelo incansável apoio.

## **o júri**

### **Presidente**

Prof. Doutor António Tomás da Fonseca  
Professor associado na Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João António Labrincha Batista (orientador)  
Professor associado com agregação na Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro  
Professor adjunto no Instituto Politécnico de Viana do Castelo

## **agradecimentos**

Ao Professor Dr. João Labrincha pelo seu saber, objectividade e disponibilidade sempre demonstrada.

À quimiCer por ter tornado possível, através do conhecimento e experiência adquiridos ao longo de tantos anos, a divulgação do presente trabalho, contribuindo para a necessária e constante evolução da composição de vidrados cerâmicos mates para revestimento de monoporosa e pavimento de grés porcelânico, num momento muito particular de grande procura e consequente aumento dos preços das matérias primas, neste caso do ZnO.

**palavras-chave**

Fritas; vidrados cerâmicos; revestimento de monoporosa e pavimento de grés porcelânico; substituição de ZnO.

**resumo**

O presente trabalho visa contribuir para a necessária e constante evolução da composição de vidrados cerâmicos para revestimento de monoporosa e pavimento de grés porcelânico, substituindo na sua composição as fritas ricas em ZnO/CaO e ZnO/PbO, por fritas de BaO/ZnO, com o objectivo de desenvolver vidrados mates transparentes de textura sedosa, mais económicos, com melhor rendimento cromático e que dispensem o uso de engobe no caso da produção de pavimento por grés porcelânico.

Assim, para conseguir este objectivo foi necessário investigar e desenvolver novas fritas e vidrados, afim de se fazer face a um problema actual da subida do preço do óxido de zinco, melhorando sempre o processo de fabrico, a qualidade do produto final associada ao alto valor estético e excelentes características técnicas, nomeadamente a nível da resistência à abrasão e ataque químico. Os novos vidrados mates transparentes são particularmente interessantes em produtos de grés porcelânico de massa corada, normalmente designados como grés porcelânico esmaltado, com realce do aspecto natural/orgânico.

**keywords**

Frits; ceramic glazes; monoporosa and porcelain gres tiles; ZnO substitution.

**abstract**

The actual work aims to contribute to the permanent need of innovation in the formulation of ceramic glazes to be used in monoporosa and porcelain gres tiles, by searching for frits that might replace the actual ZnO/CaO and ZnO/PbO rich ones. In particular, BaO/ZnO frits might be candidates in order to obtain less costly transparent and mate glazes, showing typical silky textures that are easily coloured. Particularly in the case of porcelain gres, those glazes might dispense the use of engobe.

In addition to economical benefits, the processing conditions might also be simplified and the final quality of the tiles might be improved, respecting abrasion resistance, chemical durability, etc. Broader aesthetical effects might also be obtained, particularly in full coloured mass porcelain gres products, emphasising their organic and natural aspect.



# Índice

**Lista de figuras**

**Lista de tabelas**

**Glossário**

**Lista de abreviaturas**

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. A indústria cerâmica de revestimento e pavimento	1
1.2. Vidrados para pavimento e revestimento	5
1.2.1. Uso e funções do ZnO em vidrados	12
<b>2. Realização Experimental</b>	<b>17</b>
2.1. Preparação e caracterização das fritas	18
2.2. Preparação e caracterização dos vidrados	26
<b>3. Resultados e discussão</b>	<b>32</b>
3.1. Caracterização das fritas	32
3.2. Caracterização dos vidrados	37
3.2.1. Caracterização de fases cristalinas	37
3.2.2. Comportamento térmico e dilatométrico	41
3.2.3. Distribuição granulométrica e área específica	46
3.3. Análise do comportamento tecnológico dos vidrados	48
<b>4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro</b>	<b>62</b>
<b>5. Referências bibliográficas</b>	<b>64</b>

# Lista de figuras

Figura 1.1 – Diagrama simplificado do processo de produção de peças cerâmicas vidradas.....	1
Figura 1.2 – Moinhos de bolas descontínuos por via húmida (tipo Alsing).....	2
Figura 1.3 – Atomizador industrial.....	3
Figura 1.4 – Esquema de unidade de fritagem de vidros.....	6
Figura 1.5 – Forno de frita com arrefecimento a água.....	6
Figura 1.6 – Imagens de diferentes tipos de máquinas de aplicação de vidrados.....	9
Figura 1.7 – Imagens de peças de grés porcelânico finalizadas por via seca.....	15
Figura 2.1 – Moinho rápido de laboratório MMS.....	18
Figura 2.2 – Versão ATG/ATD simultânea.....	22
Figura 2.3 – Representação esquemática do dilatómetro usado.....	24
Figura 2.4 – “Cacharreta”, molde para botão de fusão e anel para botão de frita.....	24
Figura 2.5 – Imagens de botões de fritas e de botões de fusão.....	25
Figura 2.6 – Forno de rolos de laboratório a gás natural.....	25
Figura 2.7 – Curva de cozedura dos produtos de monoporosa.....	27
Figura 2.8 – Curva de cozedura dos produtos de grés porcelânico.....	28
Figura 2.9 – Imagens de peças vidradas e cozidas nas condições indicadas no texto.....	28
Figura 2.10 – Colorímetro Minolta CR 300 e diagrama espacial da cor.....	30
Figura 2.11 – Abrasímetro MMS para determinação da resistência à abrasão.....	31
Figura 3.1 – DRX das fritas mate transparente 93 e mate acetinada 95.....	34
Figura 3.2 – Curvas dilatométricas das fritas 93 e 95.....	36
Figura 3.3 – Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado de monoporosa 97/A.....	37
Figura 3.4 – Difractograma de raios X do vidrado mate transparente de monoporosa 356.....	37
Figura 3.5 – Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado de grés porcelânico 15/A.....	38
Figura 3.6 – Difractograma de raios X do vidrado mate transparente de grés porcelânico 176.....	38

Figura 3.7 – Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado de monoporosa 97/A, aplicado.....	39
Figura 3.8 – Difractograma de raios X do vidrado mate transparente de monoporosa 356, aplicado.....	40
Figura 3.9 – Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado de grés porcelânico 15/A, aplicado.....	40
Figura 3.10 – Difractograma de raios X do vidrado mate transparente de grés porcelânico 176, aplicado.....	41
Figura 3.11 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado mate acetinado 97/A.....	42
Figura 3.12 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado mate transparente 356.....	42
Figura 3.13 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado mate acetinado 15/A.....	43
Figura 3.14 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado mate transparente 176.....	43
Figura 3.15 – Curvas dilatométricas dos vidrados estudados.....	44
Figura 3.16 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidrado 97/A, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.....	46
Figura 3.17 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidrado 356, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.....	47
Figura 3.18 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidrado 15/A, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.....	47
Figura 3.19 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidrado 176, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.....	48
Figura 3.20 – Vidrados de monoporosa 97/A e 356 aplicados em paralelo à “cacharreta” sobre engobe e directamente sobre chacota.....	49
Figura 3.21 – Vidrados de grés porcelânico 15/A e 176 aplicados em paralelo à “cacharreta” sobre engobe e directamente sobre chacota.....	49
Figura 3.22 – Microestrutura (MEV) do vidrado mate acetinado de grés porcelânico 15/A.....	50
Figura 3.23 – Microestrutura (MEV) do vidrado mate transparente de grés porcelânico 176.....	51
Figura 3.24 – Microestrutura (MEV) do vidrado mate acetinado de monoporosa 97/A.....	51
Figura 3.25 – Microestrutura (MEV) do vidrado mate transparente de monoporosa 356.....	52

Figura 3.26 – Análise elementar (EDS) no vidrado mate acetinado de grés porcelânico 15/A, efectuada sobre a área na figura 3.22.....	52
Figura 3.27 – Análise elementar (EDS) no vidrado mate transparente de grés porcelânico 176, efectuada sobre a área na figura 3.23.....	53
Figura 3.28 – Ataque químico, ácido e básico, sobre os vidrados de monoporosa 97/A e 356 e sobre os vidrados de grés porcelânico 15/A e 176.....	54
Figura 3.29 – Peças rústicas de grés porcelânico, com vidrados mates transparentes corados de acordo com a coloração da massa e/ou suporte.....	56
Figura 3.30 – Atomizados base de cor uniforme a partir dos quais, por mistura criteriosa, se conseguem simular diferentes cores para aplicação serigráfica por via seca.....	57
Figura 3.31 – Imagem de máquina do tipo TSC, de decoração a seco por tela.....	57
Figura 3.32 – Peças rústicas “cepilhadas” e vidradas com mate transparente.....	58
Figura 3.33 – Vidrados de monoporosa (97/A e 356) com corante castanho (1.7%) + corante laranja (0.8%) e vidrados de grés porcelânico (15/A e 176) corados de negro (1.75%) + corante rosa coral (0.5%).....	58
Figura 3.34 – Peças de grés porcelânico submetidas à abrasão de acordo com a norma ISO 10545-7.....	59

## Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Relação entre a percentagem de fritas num vidrado e a temperatura de cozedura.....	3
Tabela 1.2 – Condições optimizadas de moagem e aplicação de vidrados de monoporosa e grés porcelânico com campânula e jet respectivamente.....	10
Tabela 1.3 – Principais fritas tipo, usadas na indústria cerâmica contendo ZnO na sua composição e teor ponderal deste óxido.....	13
Tabela 1.4 – Composição química (ponderal) de fritas tipo, utilizadas na formulação de vidrados mate de ZnO/CaO, ZnO/PbO e ZnO/BaO.....	14
Tabela 2.1 – Composições dos vidrados formulados a partir das fritas indicadas.....	26
Tabela 2.2 – Classificação da resistência à abrasão dos vidrados de acordo com a norma ISO 10545-7.....	31
Tabela 3.1 – Composição química das fritas, estimada por fluorescência de raios X.....	33
Tabela 3.2 – Resistência química das fritas ao ataque por soluções ácidas e básicas de diferente concentração, estimada de acordo com a norma ISO 10545-13.....	35
Tabela 3.3 – Coeficientes de expansão térmica, determinados entre 50 e 400° C, (CET) e temperaturas de amolecimento das fritas em estudo, estimados a partir das curvas dilatométricas.....	36
Tabela 3.4 – Coeficientes de expansão térmica, determinados entre 50 e 400°C, (CET) e temperaturas de amolecimento dos vidrados em estudo, estimados a partir das curvas dilatométricas.....	45
Tabela 3.5 – Valores do diâmetro médio ( $\phi_{50}$ , em $\mu\text{m}$ ) e do diâmetro correspondente a 90% em volume de partículas dos vidrados em suspensão, tal como são aplicados. Indicam-se ainda os valores da área superficial específica (ASE), estimados por BET.....	48
Tabela 3.6 – Comparação entre os valores das coordenadas colorimétricas, L,a,b e $\Delta E$ .....	53
Tabela 3.7 – Resultado da resistência química ao ataque ácido e básico dos diferentes vidrados de monoporosa 97 /A e 356 e vidrados de grés porcelânico 15/A e 176.....	55
Tabela 3.8 – Custo por Kg (em Euro) dos diferentes vidrados de monoporosa e grés porcelânico.....	60

## Glossário

Dupla carga	2ª etapa de prensagem, com deposição de material decorativo (atomizados, pós e/ou grânulos corados) em carro prensa, sendo posteriormente todo o material compactado conjuntamente numa só prensa, (atomizado de base + decoração).
Dupla prensagem	processo de prensagem englobando 2 etapas de compactação em prensas distintas: 1ª etapa de conformação (90-110 bar), seguida de decoração, e 2ª etapa de compactação (350-400 bar).
“Lapato”	efeito decorativo, através do uso de peletes e/ou granilhas mates transparentes, sendo o material após cozedura semi-polido, conferindo ao produto final o contraste brilho/mate.
“Cottos”	imitação de tijoleira rústica vidrada.
“Travertinos”	imitação de marmorizado orientado com mistura de pedra vidrada.
Cacharreta	fieira de aplicação manual de vidrado, muito utilizado para controlo.
“Cepilhado”	spray escovado, utilizado sobre relevo de prensa, evidenciando o baixo e alto relevo.

# Lista de abreviaturas

°C	grau Celsius
cP	centipoise
d	densidade
l	comprimento
$l_0$	comprimento inicial da amostra
g/L	grama por litro
mm	milímetro
ml	mililitro
v	viscosidade
Ø	diâmetro
Mesh	medida de abertura de malha por centímetro quadrado
%	percentagem
µm	mícron
bar	unidade de pressão
m	metro
cps (a.u.)	intensidade dos picos de difracção de raios X (unidades arbitrárias)
v/v	volume por volume
µv	microvolt
Θ	ângulo de difracção (theta)
m <sup>2</sup>	metro quadrado
Ton	tonelada
ΔE	desvio total da cor, nas medições colorimétricas
L	coordenada colorimétrica da luminosidade
Kg/m <sup>2</sup>	quilograma por metro quadrado
€	euro
€/Kg	euro por kilograma
€/m <sup>2</sup>	euro por metro quadrado
STD	padrão
CMC	carboximetilcelulose
MMS	Macchine Macina Smalto
ISO	International Organization for Standardization
FRX	fluorescência de raios X
DRX	difracção de raios X
DIL	dilatómetro
ASE	área superficial específica
BET	Brunauer, Emmett, Teller
GHA	vidrado de classe A de durabilidade química, testada com soluções concentradas
GHC	vidrado de classe C de durabilidade química, testada com soluções concentradas
GLA	vidrado de classe A de durabilidade química, testada com soluções diluídas
GLB	vidrado de classe B de durabilidade química, testada com soluções diluídas
GLC	vidrado de classe C de durabilidade química, testada com soluções diluídas
CET	coeficiente de expansão térmica
ATD	análise térmica diferencial
ATG	análise térmica gravimétrica
TSC	Technology & Service for Ceramic Industry
PEI	Porcelain Enamel Institute

# 1

## INTRODUÇÃO



## 1. Introdução

### 1.1. A indústria cerâmica de revestimento e pavimento

A Figura 1.1 mostra esquematicamente, e de modo sucinto, o processo de produção de peças cerâmicas vidradas.

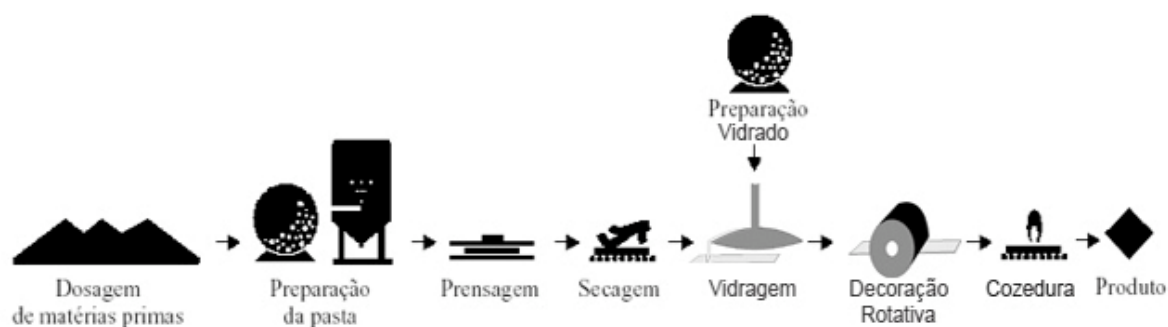


Figura 1.1 - Diagrama simplificado do processo de produção de peças cerâmicas vidradas [1].

Pode subdividir-se a figura anterior em três fases sucessivas [2]:

- a) preparação das matérias-primas;
- b) conformação da peça;
- c) tratamentos adicionais para conferir ao produto as propriedades finais desejadas, submetendo-o a cozedura (num ou mais ciclos).

O processo cerâmico começa com a selecção das matérias-primas que devem fazer parte da composição de partida do suporte. Nos produtos cerâmicos denominados “tradicionais” as matérias-primas utilizadas são fundamentalmente argilas, caulinos, feldspatos, quartzo e carbonatos. Uma vez realizada a primeira mistura dos distintos componentes da pasta cerâmica, esta submete-se, em geral, a um processo de moagem que pode ser realizado por via seca (moinhos de martelos) ou por via húmida (moinhos de bolas contínuos ou descontínuos), ver Figura 1.2.

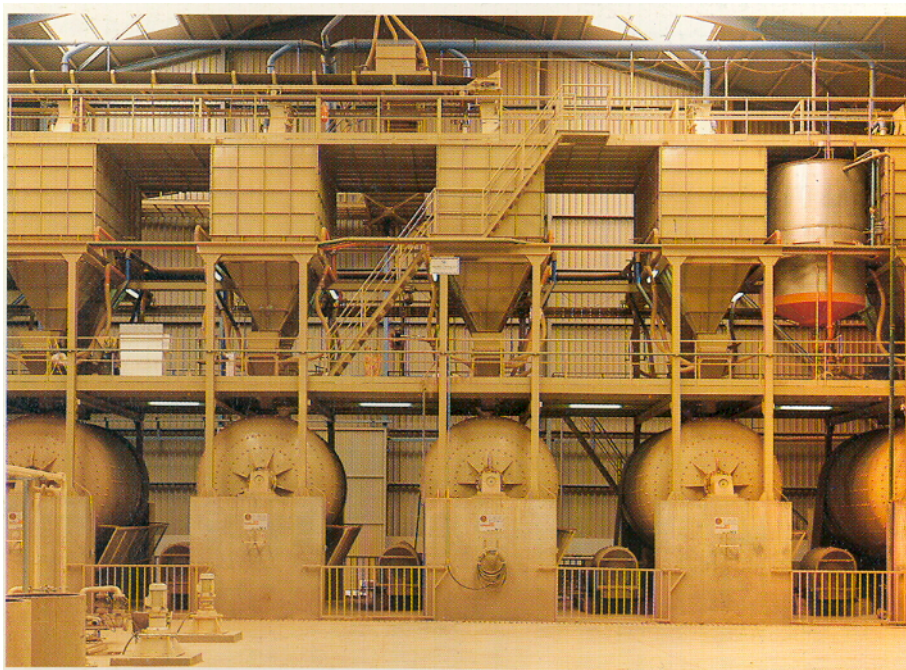


Figura 1.2 - Moinhos de bolas descontínuos por via húmida (tipo Alsing).

À suspensão resultante (barbotina) elimina-se parcialmente a água até alcançar a humidade necessária aos distintos processos: o método mais utilizado na produção de pavimentos e revestimentos cerâmicos é a secagem por atomização (Figura 1.3).

O procedimento de conformação de peças habitual neste tipo de produtos é a prensagem semi-seca (5-8% de humidade), mediante o uso de prensas hidráulicas. Após conformação submete-se a peça a uma etapa de secagem.

Nos produtos vidrados de monocozedura, a etapa seguinte é a vidragem. Consiste na aplicação, por distintos métodos (fieira, campânula, aerógrafo, etc), de uma ou várias camadas de vidrado de espessura variável, que cobre a superfície da peça. A natureza da capa resultante é essencialmente vítrea, mas em algumas ocasiões inclui elementos cristalinos na sua estrutura. Dependendo do tipo de produto, da temperatura de cozedura e dos efeitos e propriedades dos produtos acabados, formulam-se os vidrados. Em linhas gerais pode afirmar-se que a percentagem de frita na formulação de um vidrado diminui com a temperatura de cozedura, já que diminui a proporção de fundentes necessários, como se pode observar na Tabela 1.1.



Figura 1.3 - Atomizador industrial.

Tabela 1.1 - Relação entre a percentagem de frita num vidrado e a temperatura de cozedura [3].

Temperatura (°C)	frita (%)
900	50-90
1050	40-60
1140	20-40
1200	0-30

Há que ter em conta que estas proporções são meramente indicativas, uma vez que existem excepções como as composições para revestimento em bicozedura rápida e monoporosa, nas quais a parte de frita pode chegar a 90%.

O processo de preparação dos vidrados consiste normalmente em submeter a frita e aditivos a uma etapa de moagem, habitualmente em moinhos de bolas de alumina ou alubite (porcelana rica em alumina, >90%), até obtenção de uma distribuição granulométrica adequada. Seguidamente ajustam-se as condições de aplicação em função do método de aplicação [4,5].

Depois da etapa de vidragem realiza-se a cozedura do vidrado nos processos de bicozedura ou monocozedura (cozedura do vidrado e suporte associados). A cozedura de produtos cerâmicos é uma das etapas mais importantes no processo de produção, já que dela dependem em grande medida as características do produto final: resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência aos agentes químicos, facilidade de limpeza, etc. As variáveis fundamentais a considerar nesta etapa são: o ciclo térmico (temperatura-tempo) e a atmosfera do forno.

Nos anos mais recentes, a indústria cerâmica de revestimento e pavimento tem sofrido grandes transformações a nível do processo tecnológico, tais como [6]:

- aperfeiçoamento dos fornos mono-estratos com controlo de cozedura cada vez mais rigoroso e de fácil actuação nas diferentes zonas, pré aquecimento – cozedura – arrefecimento;
- novas técnicas de prensagem por dupla carga e/ou dupla prensagem;
- novas técnicas de decoração de serigrafia por via seca, através do uso de microgranilhas ou atomizados;
- novas soluções estéticas através da utilização de vidrados metálicos de efeito inox, ouro, bronze, cobre, ou de granulados, “pellets” e granilhas duras, mates e/ou transparentes, para obter efeito polido e/ou “lapato”, etc.

Deve ainda referir-se a progressiva redução dos ciclos de cozedura:

- revestimento de bicozedura tradicional, cozido em 8/10 horas de ciclo e  $T=950/980^{\circ}\text{C}$ ,
- revestimento de bicozedura rápida, em 35/40 minutos de ciclo e  $T=1040/1060^{\circ}\text{C}$ ,
- revestimento de monoporosa cozido, em 40/50 minutos de ciclo e  $T=1130/1140^{\circ}\text{C}$ ,
- pavimento de grés porcelânico vidrado cozido, em 50/60 minutos e  $T=1180/1200^{\circ}\text{C}$ .

Associado a estes desenvolvimentos surgiram novas criações motivadas por soluções de design ou de marketing agressivo que, sem minimizar os requisitos técnicos, valorizam a

estética do produto final. Nos anos mais recentes, têm sido dominantes as linhas mais naturais (orgânicas), em que a superior rotatividade dos produtos e o modo de apresentação mais cuidado, são consequência da agressividade comercial. Este constante desenvolvimento arrastou os coloríficos (empresas especializadas na produção de fritas e vidrados) para uma permanente busca de soluções de inovação, com os vidrados para monoporosa e grés porcelânico a ocupar uma posição de referência, [7].

Na formulação de um vidrado estudam-se soluções de compromisso que optimizem e estabilizem o comportamento do material durante o processo de fabrico e, consequentemente, as propriedades finais do produto aonde é utilizado. Nestas, incluem-se a impermeabilidade, resistência à abrasão, dureza, resistência mecânica, resistência ao ataque químico de ácidos e bases, resistência ao choque térmico, tonalidade, calibre, planaridade, [8] etc.

## **1.2. Vidrados para pavimento e revestimento**

O campo dos vidrados cerâmicos tem sofrido uma grande evolução no sentido da optimização e racionalização do uso de determinadas matérias-primas. Procura assegurar-se competitividade, respondendo aos desafios de inovação e aumento de qualidade técnica, em condições de produção e utilização mais exigentes, como acontece com o encurtamento dos ciclos de cozedura. Destacam-se os sistemas vitrocerâmicos, que contêm fritas que cristalizam parcialmente durante a cozedura, resultando um significativo volume relativo de fases cristalinas [7] que asseguram superiores prestações tecnológicas (ex. maior índice de refração, superior resistência mecânica, etc) [9].

Por **frita**, entende-se um produto resultante da mistura de diferentes matérias primas e óxidos de elevado grau de pureza, em forma de pó, submetida à fusão em fornos tanques contínuos ou rotativos a uma temperatura de  $\pm 1400/1500^{\circ}\text{C}$ , onde se decompõem e reagem entre si, dando origem a um escorrido do tipo “lava” que é bruscamente arrefecido em contacto com água ou ar, dando origem a um material vítreo friável, de aspecto final em grânulos ou lâminas. Este processo está representado esquemática e visualmente nas figuras 1.4 e 1.5.



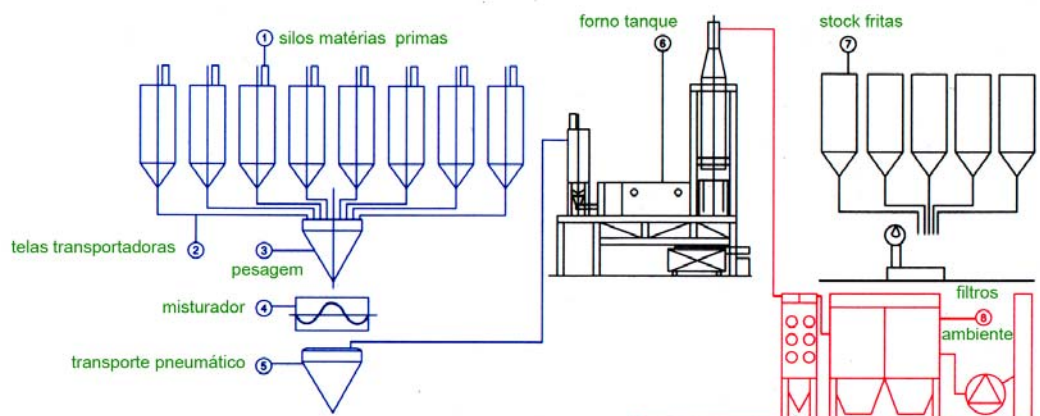


Figura 1.4 – Esquema de unidade de produção de fritas [10].

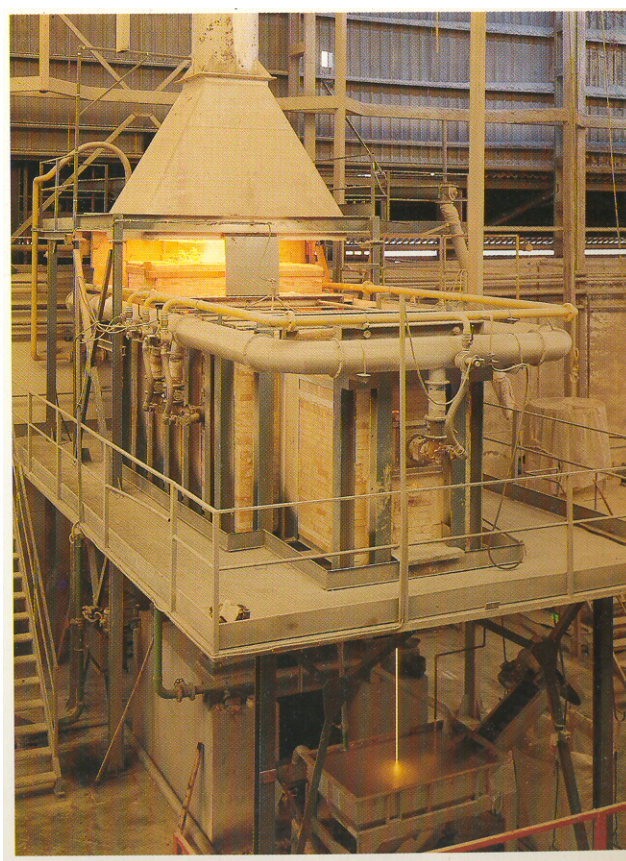


Figura 1.5 - Forno de frita com arrefecimento a água.

Para a constituição das fritas, são utilizadas matérias-primas portadoras de um ou mais óxidos, necessários para compor a formulação desejada. Estas matérias-primas devem cumprir os requisitos que a seguir se apresentam [4]:

- Composição química constante;
- Composição mineralógica constante;
- Teor mínimo de impurezas, em particular as que induzem coloração indesejada;
- Adequada distribuição de tamanhos de partículas;
- Superfície específica adequada (normalmente elevada);
- Solubilidade em água reduzida;
- Toxicidade reduzida/nula;
- Comportamento em suspensão adequado;
- Estabilidade durante o armazenamento;
- Disponibilidade;
- Preço reduzido.

O objectivo principal da utilização de fritas está relacionado com a conversão dos componentes solúveis em água num vidro insolúvel [11], através da fusão com outros componentes, assegurando maior homogeneidade composicional e reduzindo a ocorrência de irregularidades (defeitos) na superfície do produto final. O uso de fritas permite baixar a temperatura de maturação do vidrado e permite utilizar ciclos de cozedura mais rápidos. Além disso, reforça-se a estabilidade e a qualidade a nível de textura, brilho, opacidade ou carácter matizante [12].

As matérias-primas comumente utilizadas podem classificar-se de acordo com os óxidos que se introduzem na composição e em função do papel destes óxidos no vidrado [1]:

- ▶ Formadores de vidro ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ );
- ▶ Estabilizadores da rede ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- ▶ Modificadores de rede ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ , alcalinos, alcalino terrosos);
- ▶ Opacificantes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ );
- ▶ Corantes (óxidos de metais de transição).

De modo a acelerar o processo de fusão é útil utilizar componentes fundentes que originem e baixem a viscosidade e a tensão superficial das massas em fusão. Uma mistura normal de uma frita contém compostos de elevada fusibilidade, que contribuem para a formação de fase vítrea a temperatura relativamente baixa, e compostos mais refractários que se vão dissolvendo lentamente no fundido formado. Sendo assim, usam-se compostos de baixa temperatura de fusão, como ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), colemanite ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), nitratos e/ou carbonatos de Na/Ca/Ba, dolomite ( $2\text{CaMgCO}_3$ ) e wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), que aceleram a fusão do material feldspático (de Na/K/Li) e favorecem a dissolução de elementos alcalino-terrosos ou do óxido de zinco [10]. Sucessivamente e de modo mais lento, fundem os materiais mais refractários como o quartzo (formador de rede), silicato de zircónio (opacificante) e alumina (estabilizador de rede e agente matizante).

A constância da qualidade por campanhas sucessivas de produção não é normalmente assegurada pela análise do aspecto do fundido, mas antes pelo controlo da qualidade das matérias-primas usadas (análise química - análise granulométrica - despistagem de possíveis contaminações) e pelo ajuste das condições de fusão, que devem ser mantidas constantes no tempo, de modo a obter um produto homogéneo e reprodutível. Recorre-se frequentemente ao controlo em paralelo, comparando amostras padrão (STD) com os diferentes lotes diários, geralmente de 1 tonelada. De uma forma expedita analisa-se o aspecto/qualidade da superfície (textura, transparência, brilho, opacidade, etc) e despistam-se defeitos como bolhas, picado, contaminações, etc. [3,13].

Dá-se o nome de **vidrado cerâmico** à mistura das diferentes fritas, transparentes ou opacas brilhantes, mates (dura – acetinada – sedosa), reactivas, iridescentes e/ou metálicas com matérias-primas cruas como o quartzo, alumina, zircónia ou silicato de zircónio, wollastonite, nefelina, feldspatos, óxidos de zinco, titânio e estanho, corantes, entre outros, e ainda componentes suspensores da mistura (caulino, argila, bentonite) que garantem plasticidade e controlam a viscosidade [8]. Estes últimos asseguram a qualidade da aplicação das suspensões, por ajuste dos parâmetros reológicos relevantes [14] (densidade, viscosidade e tixotropia). Garantem ainda a resistência adequada às solicitações mecânicas agressivas que os vidrados sofrem nas diferentes máquinas de aplicação (disco, campânula, jet, pistola aerógrafo, etc – ver Figura 1.6), juntamente com aditivos ligantes/adesivos como a carboximetilcelulose (CMC). O



papel destes últimos agentes torna-se irrelevante após cozedura do vidrado. São usados comumente em vidrados de monoporosa de baixa viscosidade (20-30 cP), vidrados de monocozedura de grés normal ou porcelânico de média viscosidade (200-400 cP), juntamente com desfloculantes como o tripolifosfato ou hexametáfosfato de sódio que reduzem a viscosidade. Este tipo de aditivos possibilita trabalhar com suspensões de vidrados de densidade e viscosidade simultaneamente elevada,  $d = 1800/1900 \text{ g/L}$  e  $v = 50/60$  segundos em taça Ford de 4 mm de Ø, respectivamente.



Figura 1.6 – Imagens de diferentes tipos de máquinas de aplicação de vidrados.

Porque alguns destes agentes têm natureza orgânica, torna-se importante o uso de conservantes, obtidos a partir da mistura de formóis, evitando assim a degradação daqueles por ataque de microrganismos às ligações C-O-C, ruptura das cadeias poliméricas e redução do peso molecular e, conseqüentemente, da viscosidade. Este processo origina perda do poder

adesivo e consequente aparecimento de gretas, fissuras e deterioração do aspecto superficial do vidrado.

A Tabela 1.2 mostra as condições óptimas de moagem e aplicação de vidrados mate para monoporosa e grés porcelânico [3].

Tabela 1.2 – Condições optimizadas de moagem e aplicação de vidrados de monoporosa e de grés porcelânico, com campânula e jet respectivamente [3].

<b>Vidrado</b>	<b>Monoporosa</b>	<b>Grés Porcelânico</b>
<b>Tipo de aplicação</b>	Campânula	Jet
<b>Água (%)</b>	35,0	40,0
<b>CMC (%)</b>	0,2	0,25
<b>Tripolifosfato de Na (%)</b>	0,3	0,15
<b>Conservante (%)</b>	0,04	0,04
<b>Resíduo (% , #325mesh)</b>	2-3	1-2
<b>Densidade de aplicação (g/L)</b>	1840-1860	1450-1550
<b>Viscosidade (seg., taça Ø4mm)</b>	45-50	15-20

No caso da aplicação com campânula de vidrados mates para monoporosa, é necessário utilizar um engobe para atingir os seguintes objectivos [4,5]: (i) mascarar possíveis defeitos provenientes da prensagem; (ii) diminuir as diferenças de tonalidade provenientes do suporte cerâmico (chacota); (iii) uniformizar o tom final (devido à opacidade do engobe); (iv) diminuir os defeitos à superfície do vidrado causados pela desgasificação dos compostos hidratados e carbonatados do suporte; (v) melhorar o acordo dilatométrico pasta-vidrado, facilitando o controlo da planaridade; (vi) melhorar as propriedades ópticas e decorativas no caso da utilização de vidrados transparentes (chamados cristalinhas); (vii) incrementar a reacção na interface entre a chacota e o vidrado, com reforço da resistência mecânica [15]. O engobe permite ainda diminuir a quantidade relativa de vidrado utilizado, com naturais benefícios económicos, sendo importante que seja impermeável, isto é, não manche com a água. Aquando da aplicação deve apresentar comportamento reológico adequado, densidade elevada (1820-1900 g/L) e viscosidade baixa (35/40 segundos na taça Ford Ø4 mm), secagem não muito

rápida e uniforme, diminuindo assim, os defeitos resultantes da aplicação posterior do vidrado [3].

Na obtenção de produtos rústicos de grés porcelânico vidrado, é corrente o uso da aplicação tipo “jet”, pressurizando a suspensão de vidrado em pistolas ou em cabine de discos, criando gotas mais ou menos finas pelo ajuste do espaçamento inter-alhetas ou do diâmetro do furo. Podem assim aplicar-se de camadas de menor espessura e facilita-se o espalhamento do vidrado sobre o suporte, mesmo que este contenha relevos de prensagem. Para o caso de suportes corados em grés porcelânico vidrado, foi importante o desenvolvimento de vidrados mates transparentes de textura sedosa, que permitem a eliminação da aplicação de engobe [3,16].

A utilização de vidrados mates e transparentes directamente sobre o suporte cerâmico, permitiu a obtenção de superfícies e tonalidades adequadas à criação de produtos rústicos ou orgânicos, do tipo pedras, “cottos”, “travertinos”, madeiras, etc, aplicadas sobre suporte de massa de cor uniforme, obtida por adição de corantes bem dispersos na barbotina, ou a partir de um atomizado neutro corado à posteriori pela incorporação de corantes de massa misturados em torre tecnológica antes da prensagem, ou ainda por adição de atomizados ou escamas de diferente coloração, prensados em processo de dupla carga [17].

Por **mate** entende-se vidrado constituído por material cristalino disperso na matriz vítrea. A formação da superfície mate está associada à presença de cristais de índice de refração diferente da matriz vítrea. Podem criar-se diferentes graus de opacidade/matização ou efeitos opalescentes [10].

Os métodos utilizados para induzir a presença de cristais no vidrado são: (i) saturação da parte vítrea com uma ou mais espécies de material cristalino; (ii) indução da separação de compostos cristalinos a partir da fase vítrea (desvitrificação) durante a cozedura. Este processo ocorre durante o arrefecimento e o facto de se praticarem ciclos térmicos cada vez mais curtos não permite obter texturas mates estáveis por este último método [10].

O resíduo de moagem do vidrado, a superfície específica, dimensão e concentração de cristais adicionados, são parâmetros que influenciam a textura final dos vidrados. É comum trabalhar com resíduos entre 1-3 % ao peneiro 325 mesh = 45µm [3,16].

Os compostos mais utilizados para a obtenção de vidrados mates são a alumina, titânia, wollastonite, óxido de zinco e actualmente o óxido de bário. No caso dos vidrados mates de zinco, as fritas caracterizam-se por conterem elevada concentração de ZnO e moderado teor de CaO. O aspecto mate da superfície destes vidrados é causado pela sobressaturação da fase vítrea naqueles óxidos, separando-se em verdadeiras unidades cristalinas formadas por Willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , de estrutura tetraédrica), Gahnite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , de estrutura espinela) e/ou Hardystonite ( $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ) [7].

### 1.2.1. Uso e funções do ZnO em vidrados

A presença de zinco nas fritas e vidrados aumenta o intervalo de maturação do vidrado, a estabilidade da textura obtida, principalmente nos vidrados transparentes brilhantes (ou cristalinas) de monoporosa, muito ricos em frita e cozidos em ciclos rápidos. Além disso desempenha acção opacificante e contribui para minorar o aparecimento de picado à superfície, para além de aumentar o brilho e conferir ao vidrado o aspecto de profundidade. Nos vidrados mates, o ZnO potencia a desvitrificação, dando origem a superfícies de aspecto sedoso. Favorece a opacidade e a brancura porque cristaliza de forma difusa e bem desenvolvida [6].

Em termos gerais o papel do zinco nos vidrados é compatível com a sua acção modificadora de rede: aumenta a tensão superficial do vidrado, diminui o coeficiente de dilatação térmica, reduz a resistência ao desgaste por abrasão, reduz a resistência química, especialmente aos ácidos e sobretudo quando sua quantidade relativa é elevada, diminui a temperatura de amolecimento, aumenta a fusibilidade a alta temperatura e diminui a viscosidade do fundido, encurtando o intervalo de fusão. Se utilizado em concentrações elevadas em vidrados transparentes, favorece o aparecimento dos designados “veios de boro”, de opacidade leitosa e tom anilado [9]. Quando não completamente dissolvido nos vidrados, o ZnO hidrolisa facilmente em contacto com a água, alterando as propriedades reológicas (aumento de viscosidade) da suspensão e dificultando a sua aplicação.

Comercialmente existe no mercado óxido de zinco com diferentes graus de pureza: (i) “selo cinza”, 95.5 % ZnO; (ii) “selo branco”, 98.6% ZnO. A adição do ZnO na composição dos vidrados efectua-se mediante o uso de fritas cerâmicas ricas nesse óxido. A tabela 1.3 mostra

os principais tipos de fritas base usadas na indústria cerâmica contendo óxido de zinco na sua composição [9].

Tabela 1.3 – Principais fritas tipo, usadas na indústria cerâmica contendo ZnO na sua composição e teor ponderal deste óxido [9].

<b>Frita de base</b>	<b>ZnO (% ponderal)</b>
Cristalina/monoporosa	4-8
Opaco de zircónio	4-10
Transparente brilhante/grés	3-8
Fundente sem PbO	2-8
Mate de ZnO	20-35
Mate de TiO <sub>2</sub>	2-4

O efeito matizante das fritas ajusta-se pelo tamanho das partículas de ZnO adicionadas, por alteração do grau de dissolução na fase vítrea e do grau de desvitrificação durante o arrefecimento. O uso de ZnO aumenta a viscosidade de trabalho da suspensão de vidrado, potenciando nas zonas de menor camada de espessura de vidrado, retracção excessiva durante a secagem, aumentando os riscos de fissuração superficial, geralmente nos bordos das peças, dando origem a enrolamento, só notado após cozedura. Este defeito confunde-se com o que é causado por excesso de moagem do vidrado [6].

A tabela 1.4 detalha composições típicas de fritas utilizadas na formulação de vidrados mate [3].

O desenvolvimento mais recente de vidrados mates transparentes envolve a preparação de atomizados corados para decoração a seco, aplicados em máquinas rotativas de tela, onde se requer elevada fluidez e tamanho de partícula entre 50-200 µm. A coloração resultante é bastante homogénea já que se parte de um vidrado mate transparente corado que depois é atomizado e seleccionado granulometricamente (por peneiração). A aplicação serigráfica por via seca permite a decoração do suporte em massa corada ou neutra, tanto em baixo como em alto relevo, criando-se peças de textura mate com aspecto natural/orgânico de qualidade muito

superior às produzidas convencionalmente por decoração serigráfica por via húmida [3], ver Figura 1.7.

Tabela 1.4 – Composição química (ponderal) de fritas tipo, utilizadas na formulação de vidrados mate de ZnO/CaO, ZnO/PbO e ZnO/BaO.

<b>Óxidos</b>	<b>ZnO/CaO</b>	<b>ZnO/PbO</b>	<b>ZnO/BaO</b>
SiO <sub>2</sub>	46-56	22-32	46-57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-3	2-5	10-18
CaO	6-11	2-6	7-13
K <sub>2</sub> O	1-2	1-3	2-5
ZnO	25-32	32-42	8-14
BaO			9-15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-12	2-5	1-3
MgO	1-2		1-2
Na <sub>2</sub> O	1-4	2-4	1-2
ZrO <sub>2</sub>			
PbO		22-32	

A textura garantida pelos vidrados mates opacos é do tipo acetinado, devido à presença de ZnO/CaO. No caso de se querer obter texturas mates sedosas, torna-se necessária a utilização de fritas mates fundentes contendo ZnO/PbO. O uso de fritas de bário permite obter vidrados mates e transparentes, com um maior rendimento no desenvolvimento da cor final, ou seja, utilizando menor quantidade relativa de corante, uma vez que se minimiza ou anula a opacidade inerente aos vidrados mates de ZnO/CaO [3,15].

Evolução da composição de vidrados mates para revestimento de monoporosa e pavimento de grés porcelânico.



Figura 1.7 – Imagens de peças de grés porcelânico finalizadas por via seca.

Por outro lado, o utilizador trabalha com um só vidrado mate transparente, corado de forma adequada, e transforma-o facilmente num vidrado mate opaco por simples junção de um agente opacificante como o silicato de zircónio micronizado (do tipo Zircosil Five - 5 $\mu$ m), em percentagens que podem oscilar entre 4 e 8%. Usa-se vulgarmente este silicato devido ao seu baixo preço (0.81 €/kg) relativamente a outros agentes opacificantes (SnO<sub>2</sub> = 10.6 €/kg ou CeO<sub>2</sub> = 29.0 €/kg). No fundo, a produção tem por base um único vidrado mate, o que se traduz num benefício em termos de gestão de stocks.

O BaO tem sido explorado como alternativa ao ZnO [9]. É introduzido na forma de carbonato (BaCO<sub>3</sub>) e reage de forma intensa com a sílica, mesmo a baixa temperatura [9]. A composição das fritas e vidrados contendo BaO, assegura ainda uma boa reacção com o suporte (extenso desenvolvimento da zona de interfase), uma vez que garante baixa tensão superficial e menor viscosidade do vidrado fundido. A acção moderadamente fundente a baixa temperatura é assegurada pelo boro e pela correcta ponderação de elementos alcalinos ou alcalino-terrosos, suprimindo-se o uso de PbO, com vantagens ambientais óbvias. Outras características comportamentais de relevo são uma fácil desgasificação na zona de pré aquecimento do material (entre 700-950°C), melhoria da resistência mecânica da superfície (dureza) e facilidade em obter texturas mates, transparentes e sedosas do tipo “pele de bebé”. O custo final é também interessante, sobretudo em relação a formulações com ZnO [3]. Em peças de grés porcelânico permite ainda suprimir a utilização de engobe.

Em termos de custos a evolução do preço (€/kg) de ZnO nos últimos anos (Set/04-1,2, Jul/05-1,29, Jan/06-1,54, Out/06-3,32, Fev/07-3,19, Set/07-2,97) é bem elucidativa da necessidade em substituir total ou parcialmente este componente. A título de exemplo, a frita mate de zinco custa 0,9-1,1 €/kg, enquanto que a frita mate de bário custa 0,55-0,65 €/kg [3].



# 2

## REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

## 2. Realização Experimental

### 2.1. Preparação e caracterização das fritas

Seleccionaram-se diferentes fritas, vulgarmente utilizadas em produtos cerâmicos de monoporosa e de grés porcelânico e produzidas pela quimiCer Espanha: (i) 91 – mate opaca, (ii) 93 – mate transparente; (iii) 95 – mate opaca; (iv) 99 – mate transparente; (v) 518 – fundente mate.

A sua preparação envolveu as seguintes operações:

- (i) pesagem na proporção ponderal de 99% de frita e 1% de caulino;
- (ii) suspensão em água (35% em peso deste elemento), com adição de 0,1% de CMC (adesivo) e 0,05% de tripolifosfato de sódio (desfloculante), valores ponderais;
- (iii) moagem durante 40 minutos, em moinho rápido de laboratório tipo MMS (ver figura 2.1), considerada completa quando o resíduo ao peneiro de 325 mesh atinge 1-2%.

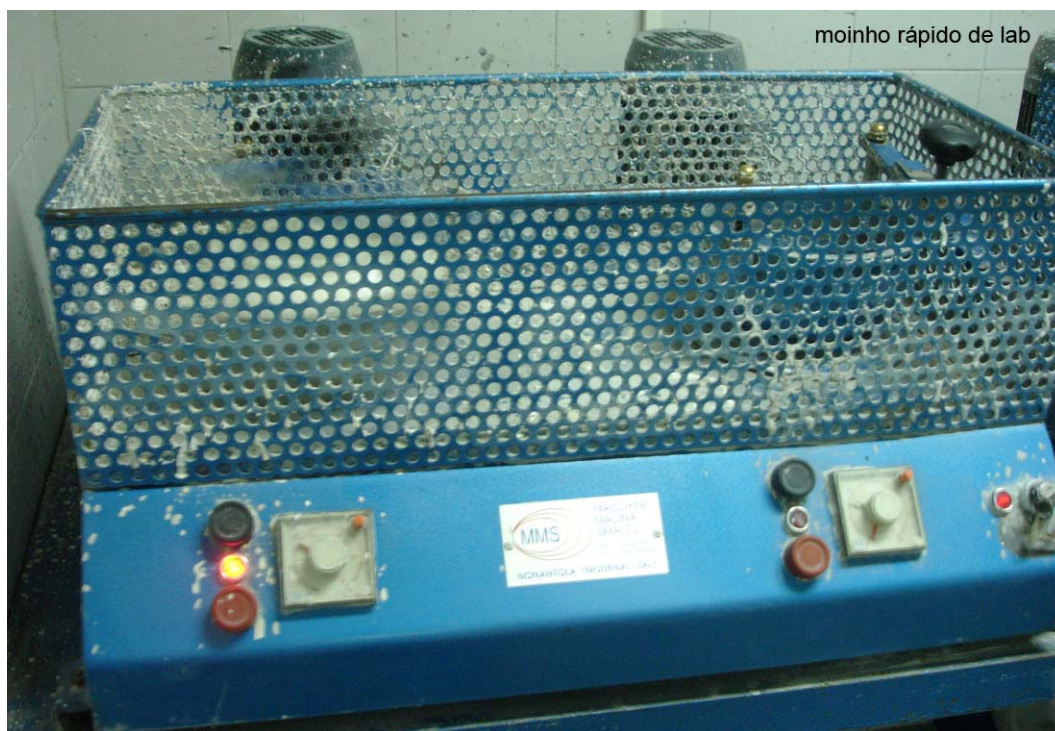


Figura 2.1 – Moinho rápido de laboratório MMS.

A sua caracterização química, térmica, dilatométrica e granulométrica efectuou-se com amostras previamente secas (a 110°C, em estufa laboratorial), desagregadas (manualmente, em almofariz) e crivadas em tela inox de 100 mesh.

A fracção passante foi primeiramente classificada em termos de distribuição granulométrica, por dispersão laser (Beckman Coulter LS 230). Nesta técnica, a distribuição espacial da intensidade luminosa, provocada pela presença das partículas na trajectória do feixe luminoso, é medida e transformada numa distribuição de tamanhos. Esta técnica baseia-se no pressuposto que a quantidade total de energia luminosa que é dispersa (difractada) por uma partícula é proporcional à área projectada e, assim, o diâmetro equivalente será o de uma esfera com a mesma área projectada, a qual origina um padrão de dispersão idêntica ao da partícula [18].

O aparelho usado permite determinar a distribuição de tamanhos de partículas com dimensões entre  $1 \times 10^{-8}$  e  $2 \times 10^{-3}$  m [18]. Permite obter distribuições volumétricas cumulativas e de frequência, bem como dimensões médias que as caracterizam:

$D_{4,3}$ : diâmetro médio calculado numa dimensão linear pesado em volume;

$D_{3,2}$ : diâmetro médio calculado numa dimensão linear pesado em área;

$d_{10}$ : diâmetro tal que 10% do material (em volume) tem uma dimensão inferior ou igual a esse valor;

$d_{50}$ : diâmetro que corresponde a uma frequência cumulativa de 50% (mediana da amostra);

$d_{90}$ : diâmetro tal que 90% do material (em volume) tem uma dimensão igual ou inferior a esse valor.

A composição química foi estimada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Dentro do contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de fluorescência de raios X ocupa um lugar de destaque, graças a um conjunto favorável de características [19]: a) capacidade para a realização de determinações multielementares simultâneas (tipicamente, de sódio até urânio), b) capacidade para análise qualitativa e quantitativa, c) operação com amostras sólidas e líquidas, d) carácter não-destrutivo, e) insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram. Os instrumentos de fluorescência de raios X modernos são capazes de produzir análises quantitativas de materiais complexos com precisão que iguala ou excede aquela dos métodos clássicos ou outros métodos instrumentais. Para garantir elevada precisão requer-se a

disponibilidade de padrões de calibração ou o uso de métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos interelementares. Os ensaios foram realizados num espectrómetro Philips X'UNIQUE II, com amostras pulverizadas.

A determinação das fases cristalinas presentes foi obtida por difracção de raios X (DRX). A técnica baseia-se na especificidade do modelo de difracção apresentado por cada espécie mineral cristalina, mesmo quando se encontra em misturas complexas.

Fazendo incidir, sobre uma determinada espécie, uma radiação monocromática, observa-se que a radiação reflectida, segundo o ângulo  $\theta$ , obedece à lei de Bragg sempre que haja interferência construtiva [19]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

sendo:

$d_{hkl}$  - distância interplanar do cristal analisado;

$\theta$  - ângulo de incidência da radiação;

$n$  - ordem de reflexão;

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação monocromática.

Esta relação permite determinar as distâncias interplanares do cristal em exame ( $d_{hkl}$ ). A identificação das espécies minerais é feita por comparação entre o modelo de difracção obtido e os modelos de difracção de padrões cujos valores das distâncias interplanares e as respectivas intensidades se encontram identificados – JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*).

A análise foi realizada num difractómetro Rigaku Geigerflex D/max – Series, com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ), monocromatizada com filtro de níquel. Os ensaios decorreram a uma velocidade de  $2^\circ 2\theta/\text{min.}$ , numa gama de  $0$  a  $80^\circ 2\theta$ , também com amostras em pó.

O comportamento térmico das fritas e vidrados foi estudado por análise térmica diferencial e termogravimétrica (SETARAM – LabSys) [20].

A análise termogravimétrica (ATG) consiste na medição da massa de uma substância, em função da temperatura à qual a substância é sujeita. O transdutor instalado detecta qualquer deflexão na balança causada por uma alteração da massa da amostra. A posição original é depois restabelecida através de um sistema de compensação electromagnética. O sinal eléctrico requerido para restabelecer a posição original é medido como o sinal da alteração de massa da amostra:

$$\Delta m = m(T) - m_0 \quad (2.2)$$

em que:

$m$  = massa da amostra;

$m_0$  = massa inicial da amostra;

$T$  = temperatura.

Simultaneamente é medida a diferença de energia intrínseca da substância relativamente a um material de referência, análise térmica diferencial (ATD), em função da temperatura:

$$DT(T) = T_s(T) - T_r(T) \quad (2.3)$$

$$\phi_R = -k(T) \Delta T(T) = \frac{dq_R}{dt} \quad (2.4)$$

em que:

$T_s$  = temperatura da amostra da substância;

$T_r$  = temperatura do material de referência;

$T$  = temperatura absoluta;

$\phi_R$  = fluxo de calor;

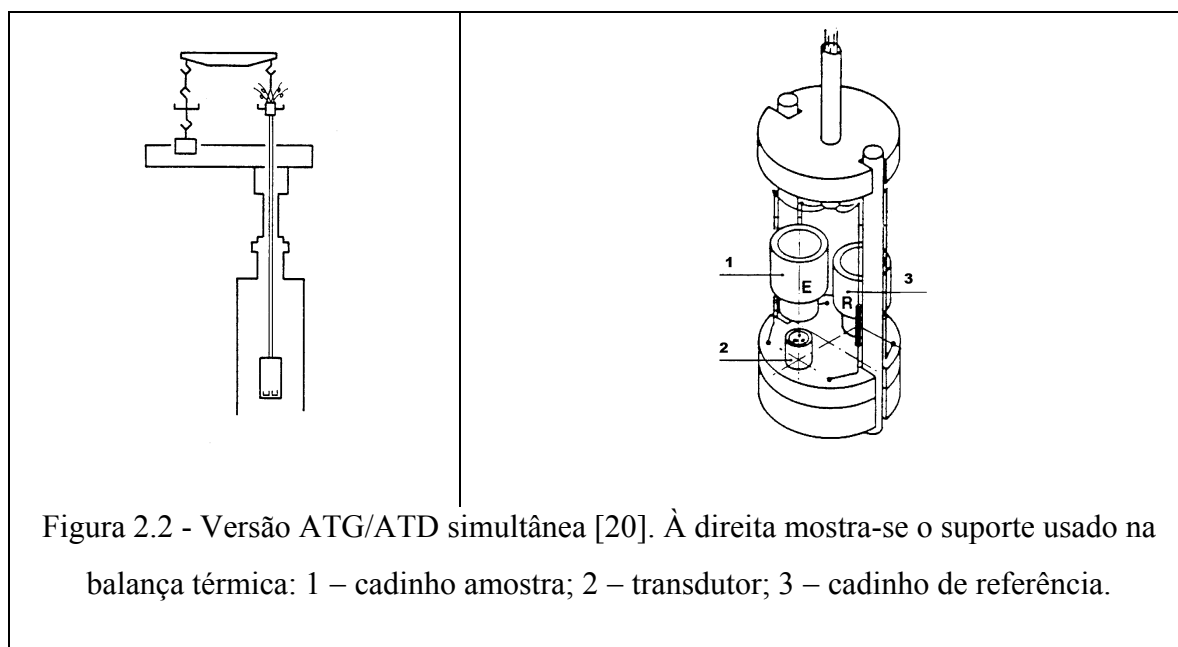
$k$  = factor de calibração;

$q_R$  = calor;

$t$  = tempo.

Neste tipo de ensaio é utilizada uma amostra de referência, alumina calcinada, que não sofre qualquer transformação durante o aquecimento (considerada inerte). O confronto entre a temperatura da amostra em estudo e a da amostra de referência permite determinar se a reacção ocorreu com libertação de calor (reacção exotérmica) ou, se pelo contrário, se verificou absorção de energia (reacção endotérmica). Dado que todas as reacções ocorrem a temperaturas características, a posição de cada pico fornece indicações sobre o tipo de substâncias presentes na amostra. O cálculo da área dos picos permite obter indicações semi-quantitativas.

Na figura 2.2 apresenta-se o esquema tipo de uma balança térmica simultânea, ATG/ATD.



Os ensaios foram realizados em atmosfera de ar estático, sob uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. até uma temperatura máxima de aproximadamente 900°C, definida de acordo com o comportamento dilatométrico de forma a evitar fusão excessiva e aderência do material ao suporte.

A dilatação ou expansão térmica de materiais cerâmicos é uma propriedade muito importante na medida em que pode influir decisivamente na respectiva resistência ao choque

térmico desses materiais. É muito frequente utilizar os resultados de ensaios dilatométricos para averiguar e controlar a “afinidade” entre a pasta e o vidrado, que depende da variação relativa dos seus tamanhos quando sujeitos a variações térmicas [21]. Apesar de não ser uma análise infalível é muito utilizada na indústria afim de evitar o fendilhamento ou destaque do vidrado [22].

Trata-se de uma técnica na qual a dimensão de uma substância é medida em função da temperatura enquanto essa substância é sujeita a um ciclo de temperatura controlado, recorrendo-se ao uso de um dilatómetro [23].

Quando um corpo de determinado comprimento inicial  $L_0$  é aquecido entre duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , dilata-se  $\Delta l$ . A dilatação térmica linear unitária por cada grau de elevação de temperatura é conhecida por coeficiente de dilatação térmica linear,  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{L(T_2) - L(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \frac{Dl}{DT} \quad (2.5)$$

onde:

$L_0$  = comprimento inicial da amostra,

$L(T_2), L(T_1)$  = comprimento da amostra às temperaturas  $T_2$  e  $T_1$ ;

$\Delta l$  = alteração do comprimento da amostra entre as temperaturas  $T_2$  e  $T_1$ .

De um modo geral as dimensões do corpo cerâmico aumentam com a temperatura, proporcionalmente ao seu coeficiente de dilatação térmica, sendo naturalmente reversíveis após cessar a solicitação térmica. As variações dimensionais irreversíveis são devidas a reacções associadas a alterações de estrutura cristalina, de composição química ou de natureza física.

Nos ensaios realizados utilizaram-se provetes cilíndricos prensados laboratorialmente, com cerca de 5 mm de secção e 20 mm de comprimento. A amostra foi colocada sobre um suporte refractário de modo a que as duas extremidades ficassem paralelas e em contacto com um batente fixo e uma haste móvel, conforme se ilustra na figura 2.3.

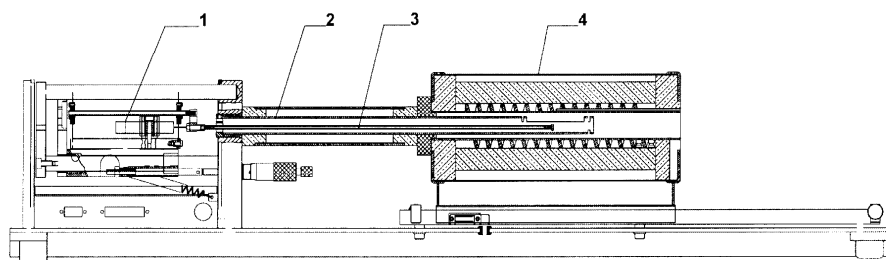


Figura 2.3 – Representação esquemática do dilatômetro usado [23]. 1 – sistema de medição;  
2 – porta amostras; 3 – haste móvel; 4 – Forno.

Os ensaios foram realizados num dilatômetro Bahr DIL 801L, usando velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , até se atingir a temperatura de amolecimento ( $T_a$ ). A calibração foi realizada previamente com um provete de alumina padrão.

O estudo do desempenho tecnológico das fritas foi feito com suspensões de densidade controlada ( $1750\text{g/L}$ ), aplicadas à “cacharreta”, ver figura 2.4, directamente sobre chacota cerâmica de pasta branca, sendo as fritas mates 95 e 99 aplicadas com e sem engobe padrão, vulgarmente utilizado nestas aplicações. As diferentes fritas em pó, 3g em peso, foram prensadas em prensa uniaxial (400 bar), com ajuda de um molde (figura 2.4), originando os designados botões de fusão. De cada frita foram também cozidos grãos por prensar, acondicionados num anel (botões de frita), tal como mostra a figura 2.5.



Figura 2.4 – “Cacharreta”, molde para botão de fusão e anel para botão de frita [3].





Figura 2.5 – Imagens de botões de fritas e de botões de fusão.

Todas as fritas, na forma de botões ou aplicadas à cacharreta, foram cozidas em forno de rolos de dimensões piloto (Solar Impianti), alimentado a gás natural, à temperatura de 1140-1150°C e com um ciclo de 50 minutos de duração. A figura 2.6 mostra uma imagem do forno utilizado.



Figura 2.6 – Forno de rolos de laboratório a gás natural [3].

As fritas mates 91 e 95 são mais opacas que as fritas mates 93 e 99, sendo a frita 93 a mais transparente de todas. A frita 518 tem um tom amarelado típico das fritas fundentes à base de PbO.

A durabilidade ou resistência química das fritas foi aferida em meio ácido e básico, de acordo com a norma ISO 10545-13 [24]:

- (i) ácidos: solução de HCl ( $d = 1.19 \text{ g/L}$ ), diluído a 3% e 18% v/v;
- (ii) bases: solução de KOH, a 30g/L e 100g/L.

## 2.2. Preparação e caracterização dos vidrados

Os diferentes vidrados, com as designações 97/A, 356, 15/A e 176, foram formulados e compostos de acordo com as proporções indicadas na tabela 2.1. Os componentes crus ou não fritados foram fornecidos pela quimiCer Portugal e tinham grau de pureza de nível comercial (acima de 95%).

Tabela 2.1 – Composições dos vidrados formulados a partir das fritas indicadas.

<b>Matérias-Primas (% Ponderal)</b>	<b>Designação do Vidrado</b>			
	<b>97/A</b>	<b>356</b>	<b>15/A</b>	<b>176</b>
Frita ZnO/CaO	47,0	-	30,0	-
Frita PbO/ZnO	5,0	-	10,0	-
Fritas BaO/ZnO e BaO/CaO	-	53,0	-	42,0
Nefelina	15,5	-	-	-
Feldspato de Sódio	-	18,0	-	20,0
Wollastonite	-	-	20,0	-
Alumina	12,0	6,0	13,5	10,0
Silicato de Zircónio 5 $\mu\text{m}$	9,0	-	12,0	-
Carbonato de Cálcio	5,0	-	-	-
Dolomite	-	10,0	-	10,0
Sílica (farinha)	-	3,0	5,5	6,0
Óxido de Zinco			3,0	
Caulino	6,5	10,0	9,0	12,0

Após pesagem dos diferentes componentes, nas proporções indicadas na tabela 2.1, para os vidrados de monoporosa (97/A e 356) e de grés porcelânico (15/A e 176) preparou-se uma suspensão (35% de água) à qual se adicionou 0,25% de CMC e 0,2% de tripolifosfato de Na, para ajustar o comportamento reológico [14,25]. As moagens foram efectuadas em moinho rápido de laboratório, tipo MMS, durante 35 minutos para os vidrados de monoporosa (resíduo de 2% ao peneiro de 325 mesh) e 40 minutos para os vidrados de grés porcelânico, para atingir um resíduo de 1% ao mesmo peneiro.

Uma fracção reduzida das suspensões foi seca e caracterizada, de forma semelhante à indicada para as fritas.

As suspensões, moídas e peneiradas, foram desferrizadas manualmente, por recurso a uma barra magnética, e aplicadas à cacharreta, sobre engobes de produção (padrão) em monoporosa e em grés porcelânico, com ajuste da densidade (1840 g/L) e da viscosidade (40-45 segundos em taça Ford Ø 4mm). As peças vidradas foram cozidas no forno de rolos atrás apresentado. As amostras de monoporosa foram cozidas à temperatura máxima de 1130-1150°C num ciclo de duração igual a 50 minutos, enquanto que as peças de grés porcelânico foram cozidas à temperatura máxima de 1180-1200°C num ciclo de 60 minutos de duração (ver figuras 2.7 e 2.8).

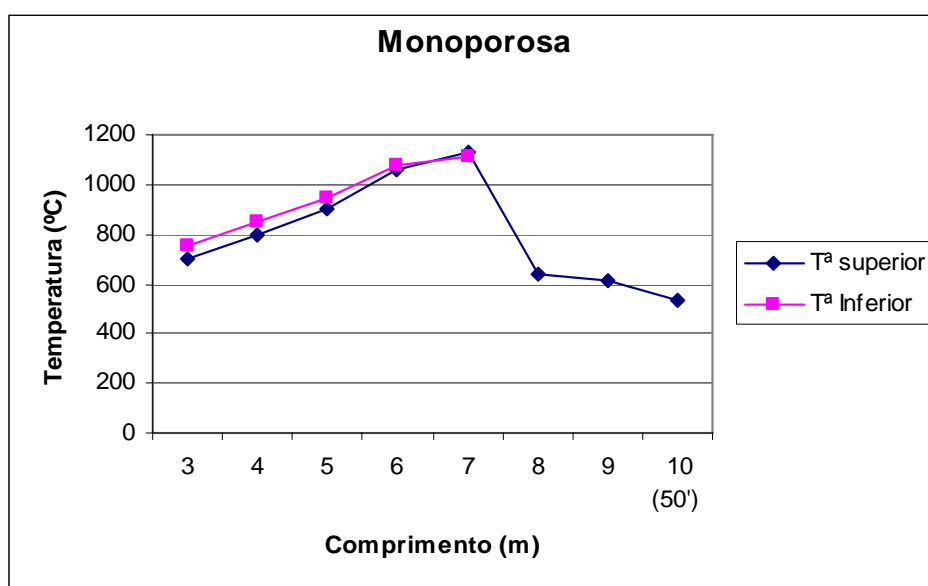


Figura 2.7 – Curva de cozedura dos produtos de monoporosa.

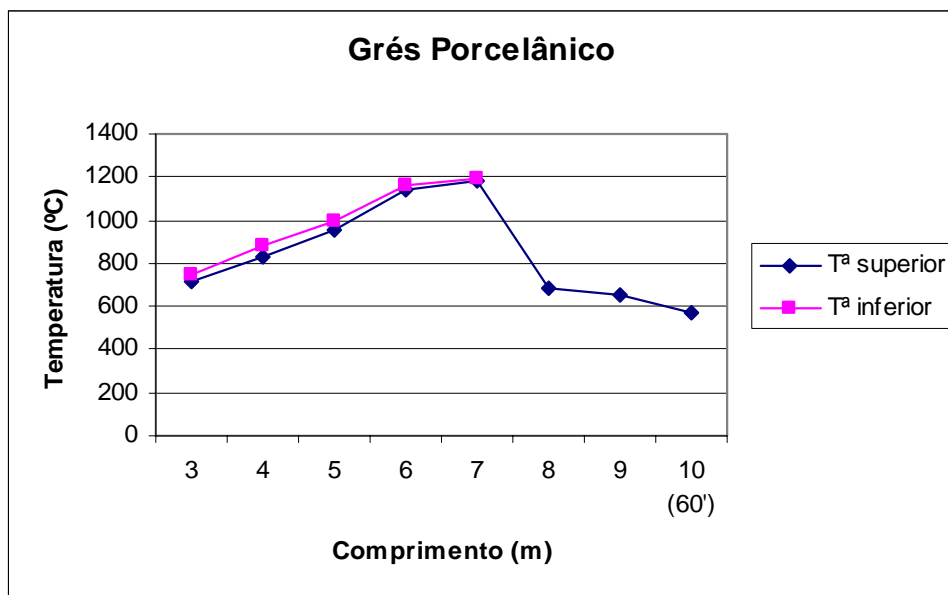


Figura 2.8 – Curva de cozadura dos produtos de grés porcelânico.

A figura 2.9 ilustra imagens de peças vidradas. Fez-se uma análise comparativa em paralelo, entre os vidrados de monoporosa (97/A e 356) e os vidrados de grés porcelânico (15/A e 176).



Figura 2.9 – Imagens de peças vidradas e cozidas nas condições indicadas no texto.

Pode-se ver que os vidrados 356 (de monoporosa) e 176 (de grés porcelânico) são mais transparentes que os pares de comparação, respectivamente 97/A e 15/A. Sobre os vidrados 356 e 176 adicionou-se silicato de zircónio micronizado (zircosil 5 $\mu$ m), em 6% e 5% em peso, respectivamente, para alterar o grau de opacificação.

A caracterização da morfologia e microestrutura dos vidrados aplicados foi estudada por microscopia electrónica de varrimento (MEV/EDS). A técnica de microscopia electrónica de varrimento baseia-se no estudo dos sinais emitidos por uma amostra ao ser bombardeada por um feixe de electrões. A informação destes sinais pode revelar a topografia, estrutura e composição da amostra. No caso específico de vidrados pode ser verificada, por exemplo, a distribuição de elementos matizantes/opacificantes.

Foram analisadas superfícies vidradas tal como são processadas e recobertas por carbono para obter uma superfície perfeitamente condutora. As análises foram realizadas num equipamento Hitachi SU-70.

A cor dos vidrados foi medida pelo método CIELab (International Commission on Illumination) [26], usando um colorímetro Minolta CR 300 (figura 2.10) [27]. Este método usa valores de reflectância das amostras, medidos na região do visível em condições padronizadas de iluminação (D65) e observação (referência 10°). Em 1976 definiu-se um novo sistema de três coordenadas colorimétricas, em que “L” mede a luminosidade e varia desde 0 a 100 (negro a branco), ‘a’ a tonalidade vermelha (valores positivos) ou verde (valores negativos), e ‘b’ a tonalidade amarela (valores positivos) ou azul (valores negativos).

A durabilidade ou resistência química dos vidrados foi aferida em meio ácido e básico, de acordo com a norma ISO 10545-13 [24] e tal como se descreveu a propósito das fritas. Contudo, ensaiaram-se meios agressivos adicionais, também preconizados pela norma:

- (i) ácido cítrico, 100g/L
- (ii) ácido láctico, 5% v/v.

A resistência à abrasão foi determinada com peças serigrafadas de grés porcelânico, de acordo com a norma ISO 10545-7 [24], utilizando um abrasímetro MMS, ver figura 2.11. A determinação da resistência à abrasão das peças vidradas é feita por rotação a diferentes revoluções (150/600/900/2100/12000 rpm) predefinidas no controlador, com uma carga

abrasiva padronizada (esferas de aço com diâmetro 5/3/2/1mm + 3.0g de corundo de grão # 80 mesh) e 20 ml de água destilada, sobre a superfície de prova. Após abrasão, a análise do desgaste é feita por comparação visual da peça submetida ao ensaio contra uma peça não abradida. A classificação final da resistência da superfície vidrada das peças, depois de limpas em água corrente (podendo também usar-se HCl 3% v/v) e secas (estufa  $\pm 110^{\circ}\text{C}$ ), é dada pelo resultado da tabela 2.2., de acordo com o método PEI, que traduz o número de rotações sem sinais de desgaste.

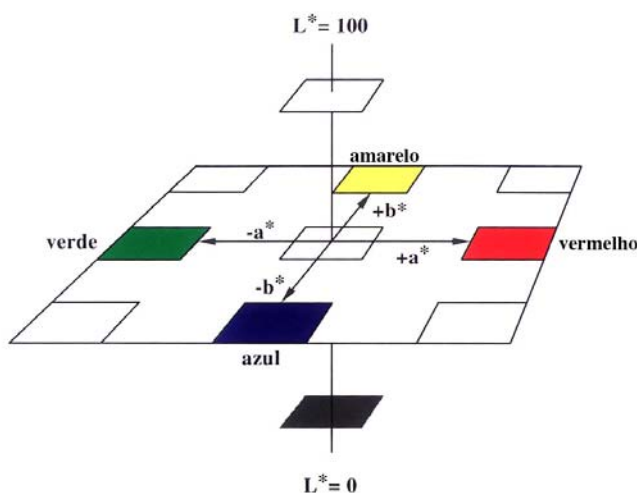


Figura 2.10 – Colorímetro Minolta modelo CR 300 e diagrama espacial da cor.

Tabela 2.2 – Classificação da resistência à abrasão dos vidrados de acordo com a norma ISO 10545-7.

Rotações por minuto	Classe PEI
150	I
600	II
750-900-1500	III
2100-6000-12000	IV
>12000	V



Figura 2.11 – Abrasímetro MMS para determinação da resistência à abrasão.

# 3

## RESULTADOS E DISCUSSÃO



### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização das fritas

Na tabela 3.1 mostra-se a composição química das fritas estudadas.

Tabela 3.1 – Composição química das fritas, estimada por fluorescência de raios X.

<b>ÓXIDOS</b> <b>(% ponderal)</b>	<b>FRITAS</b>				
	<b>91</b>	<b>93</b>	<b>95</b>	<b>99</b>	<b>518</b>
SiO <sub>2</sub>	47	48	47	48	22
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	2	5	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	13	3	6	4
K <sub>2</sub> O	2	2	2	3	1
Na <sub>2</sub> O	5	1	4	6	7
ZnO	12	11	32	-	33
BaO	-	13	-	16	-
CaO	10	10	6	18	4
MgO	8	-	1	-	-
PbO	-	-	-	-	26
ZrO <sub>2</sub>	7	-	-	-	-

Como era previsível, a maioria das fritas possuem SiO<sub>2</sub> como óxido maioritário, sendo exceção a frita 518, atendendo às características de elevada fundência. Esta, apresenta ZnO e PbO como componentes maioritários. O elevado teor em PbO e a quantidade expressiva de Na<sub>2</sub>O, conferem-lhe máxima fusibilidade, de entre as formulações estudadas. O elevado conteúdo em ZnO confere-lhe textura mate sedosa. A presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atenua a tendência para ocorrer volatilização de chumbo, devido ao aumento que aquele óxido produz na viscosidade da massa fundida. A frita 518 é vulgarmente designada como bissilicato de chumbo/zinco e a cor amarelada é característica da expressiva presença de PbO.

A frita 91 possui ZnO, CaO e MgO como componentes secundários, enquanto que na frita 95 a quantidade de ZnO se destaca dos demais óxidos secundários. A presença de ZrO<sub>2</sub> na composição da frita 91 confere-lhe opacidade. Nesta frita, o teor superior de alumina torna-a mais dura e menos fusível que a frita 95, com a qual se compara neste trabalho. A frita 91

recebe o nome de “mate opaca de zinco/cálcio”, enquanto que a frita 95 designa-se por “mate opaca de zinco”.

As fritas mates transparentes 93 e 99 têm uma quantidade semelhante de  $\text{SiO}_2$  e teores de  $\text{BaO}$  também próximos. Diferem grandemente na quantidade relativa de  $\text{ZnO}$ , nulo na frita 99 que é mais rica em  $\text{CaO}$ . A frita 93 é mais rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo mais acentuado o carácter mate e sedoso (principalmente conferido pelo  $\text{ZnO}$ ). Já a frita 99 é mais fusível, devido ao superior conteúdo em  $\text{Na}_2\text{O}$ , e ligeiramente mais opaca devido ao reforço em  $\text{CaO}$ . À frita 93 dá-se o nome de “mate transparente de bário/zinco”, enquanto que a frita 99 se designa como “mate transparente de bário/cálcio. A ausência de  $\text{ZrO}_2$  torna-as mais transparentes que as fritas 91 e 95.

As análises de difracção de raios X revelaram elevado grau de amorfismo, tal como ilustra a figura 3.1. O carácter amorfo da frita 93 é mais acentuado que o da frita 95.

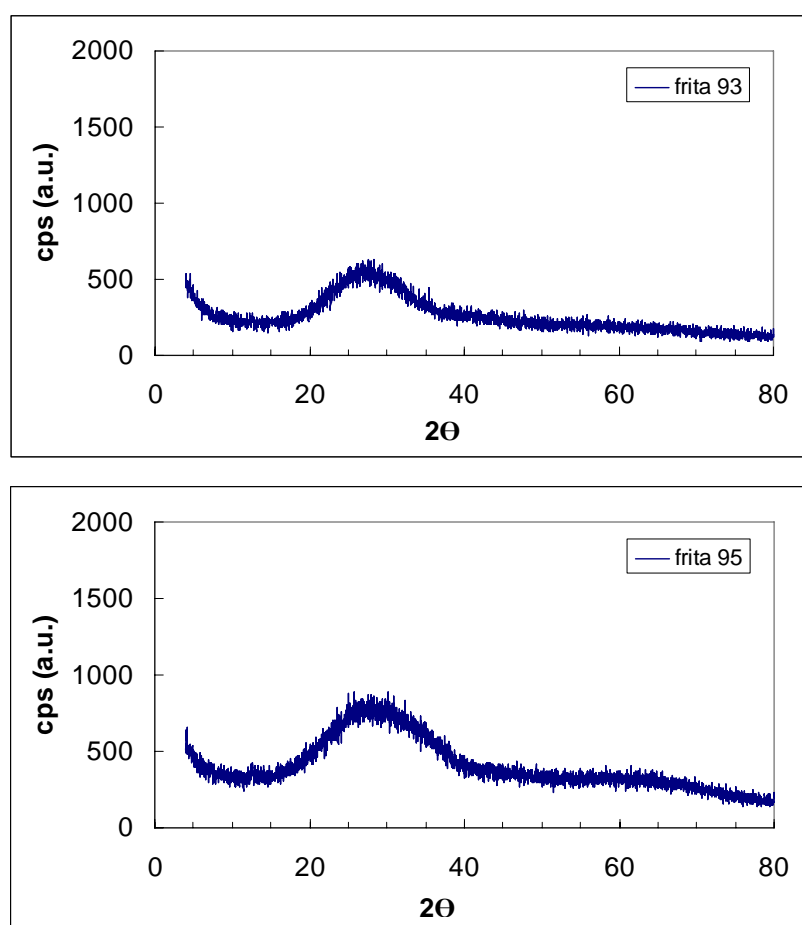


Figura 3.1 - DRX das fritas mate transparente 93 e mate acetinada 95.

A tabela 3.2 mostra resultados da durabilidade química das fritas, estimada de forma normalizada [24], em que G (glaze) é a designação de vidrado, H (high) e L (lower) traduzem elevada e baixa concentração da solução ácida ou básica e A, B e C traduzem classes de resistência, decrescente por esta ordem.

Tabela 3.2 – Resistência química das fritas ao ataque por soluções ácidas e básicas de diferente concentração, estimada de acordo com a norma ISO 10545-13.

<b>FRITAS</b>	<b>91</b>	<b>93</b>	<b>95</b>	<b>99</b>	<b>518</b>
Ataque ácido	GHA-GLA	GHB-GLA	GHC-GLC	GHB-GLB	GHC-GLC
Ataque básico	GHA-GLA	GHA-GLA	GHA-GLA	GHA-GLA	GHA-GLA

Em geral, todas as fritas são menos resistentes ao ataque por ácidos do que por bases, assumindo perante estas últimas sempre um óptimo comportamento (classe A). Em particular as fritas 95 e 518 apresentam menor resistência (classe C), tanto para altas (H) como para baixas (L) concentrações das soluções ácidas, havendo perda parcial da superfície original e/ou alteração da textura superficial. Já em contacto com soluções básicas, mesmo de superior concentração, não se registam alterações superficiais.

Em termos dilatométricos, testaram-se detalhadamente apenas as fritas de maior consumo pela quimiCer, ou seja, a 93 (de BaO/ZnO) e a 95 (ZnO/CaO). A figura 3.2 mostra as curvas dilatométricas respectivas. A frita 93 apresenta uma temperatura de amolecimento de cerca de 755°C, ou seja, bastante superior à da frita 95 (624°C). Esta diferença é bem explicada pelas diferenças de composição química (ver tabela 3.1). A frita 95 é mais fusível e reactiva, o que se justifica pelos teores superiores em ZnO, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O, e menor quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma vez iniciado o amolecimento, observa-se também uma retracção bem mais acentuada com a frita 95 (daí a ideia de superior reactividade), indiciadora de formação de maior quantidade de fase líquida tendo esta previsivelmente menor viscosidade. Ao invés, a frita 93 é mais dura, devido ao maior teor em alumina e menor em boro, daí a temperatura de amolecimento ser superior.

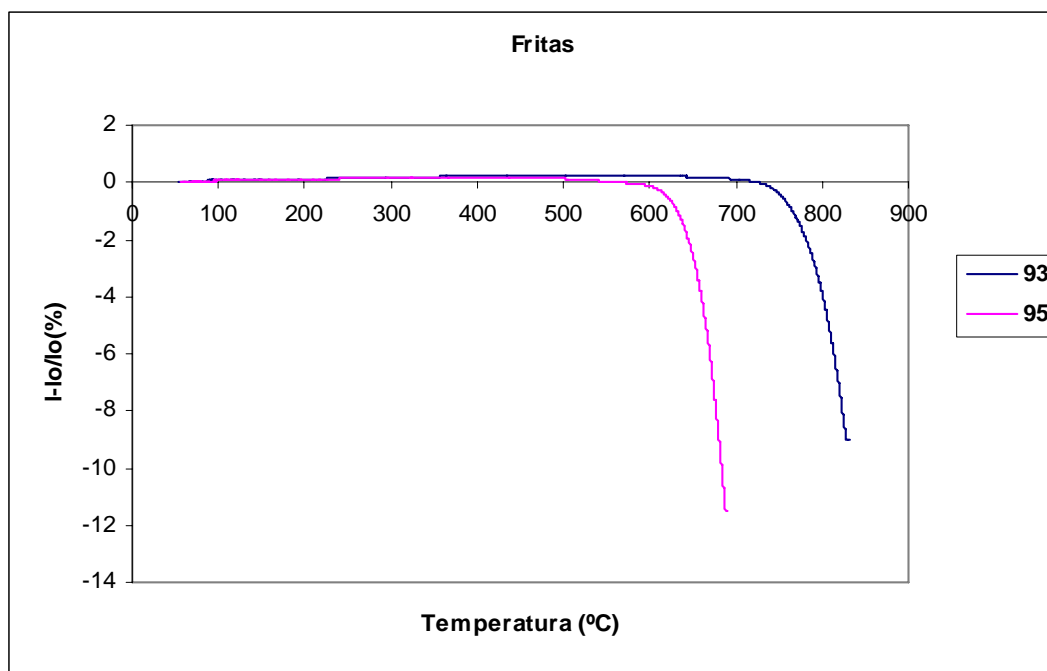


Figura 3.2 – Curvas dilatométricas das fritas 93 e 95.

A tabela 3.3 mostra os coeficientes de expansão térmica (CET) de todas as fritas entre 50 e 400 °C. A frita 93 é a que apresenta menor valor de CET, sendo a frita 99 a mais expansiva. Nesta, o elevado teor relativo em elementos modificadores de rede ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e o próprio  $\text{BaO}$ ) justifica a superior expansão sofrida. A frita mate opaca de zinco (95) tem um CET inferior à frita mate de cálcio (91). O teor superior em  $\text{ZnO}$  e a menor quantidade relativa de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  justificam estas diferenças. A frita 518, de elevada fundência atendendo à presença de  $\text{PbO}$ , acaba por apresentar um valor de CET bem menos elevado do que seria de esperar, devido à acção moderadora da alumina.

Tabela 3.3 – Coeficientes de expansão térmica ( $\pm 2,0$ ) determinados entre 50 e 400°C (CET) e temperaturas de amolecimento ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) das fritas em estudo, estimados a partir das curvas dilatométricas.

FRITAS	91	93	95	99	518
$\text{CET}_{50-400^\circ\text{C}} (\times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1})$	72,8	51,2	60,2	79,0	68,5
$T_{\text{amolecimento}} (^\circ\text{C})$	742	755	624	738	594

### 3.2. Caracterização dos vidrados

#### 3.2.1. Caracterização de fases cristalinas

Os espectros de difracção de raios X e as fases cristalinas identificadas nos diferentes vidrados formulados antes da cozedura, estão representados nas figuras 3.3 a 3.6.

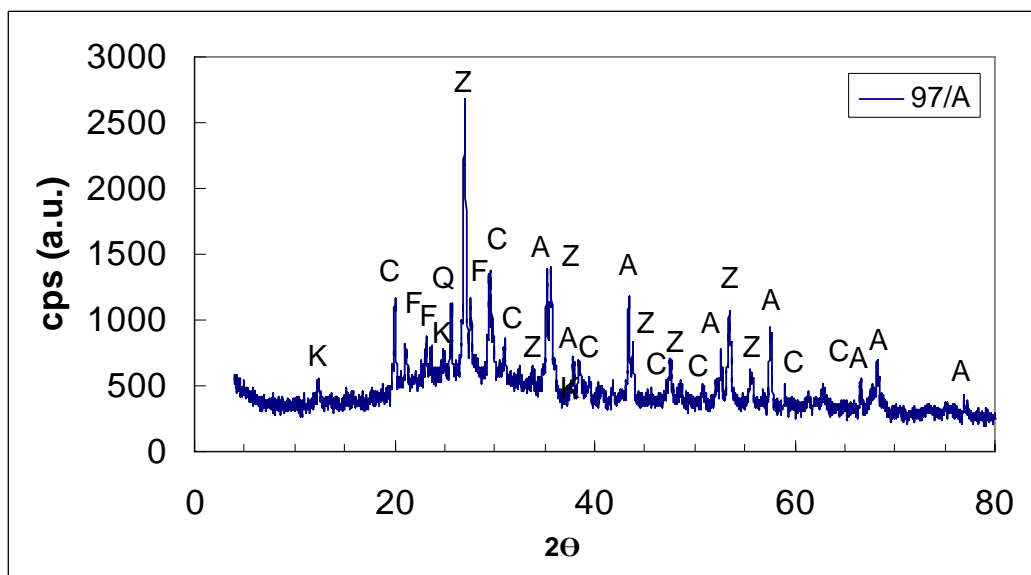


Figura 3.3 – Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado de monoporosa 97/A.  
Abreviaturas: K = Caulinite; A = Alumina; F = Feldspato; Q = Quartz; C = Calcite; Z = Zircão.

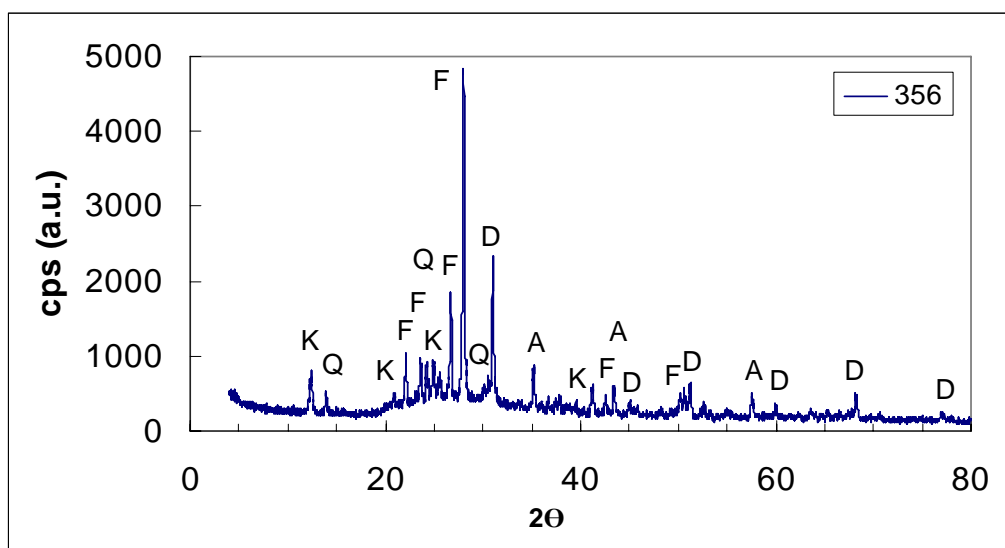


Figura 3.4 – Difractograma de raios X do vidrado mate transparente de monoporosa 356.  
Abreviaturas: K = Caulinite; Q = Quartz; F = Feldspato; D = Dolomite; A = Alumina.

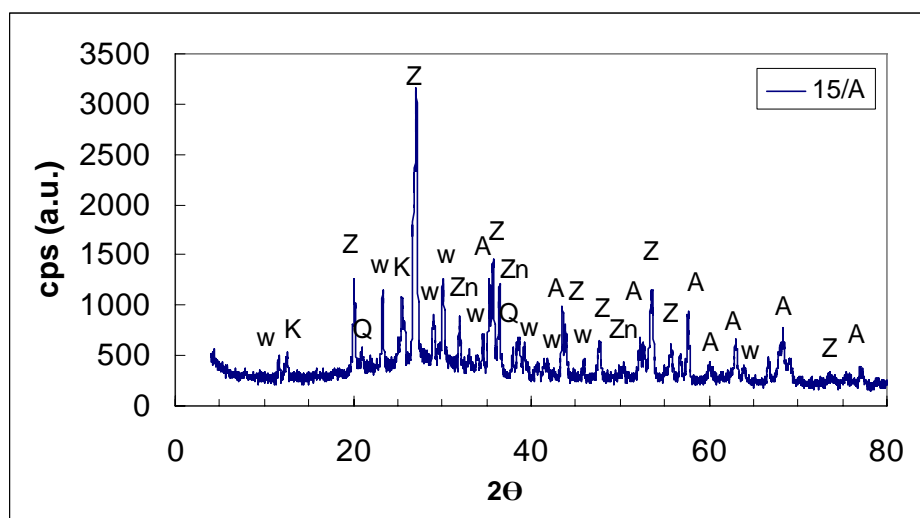


Figura 3.5 – Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado de grés porcelânico 15/A.

Abreviaturas: W = Wollastonite; K = Caulinite; Z = Zircão; Zn = Zincite; A = Alumina.

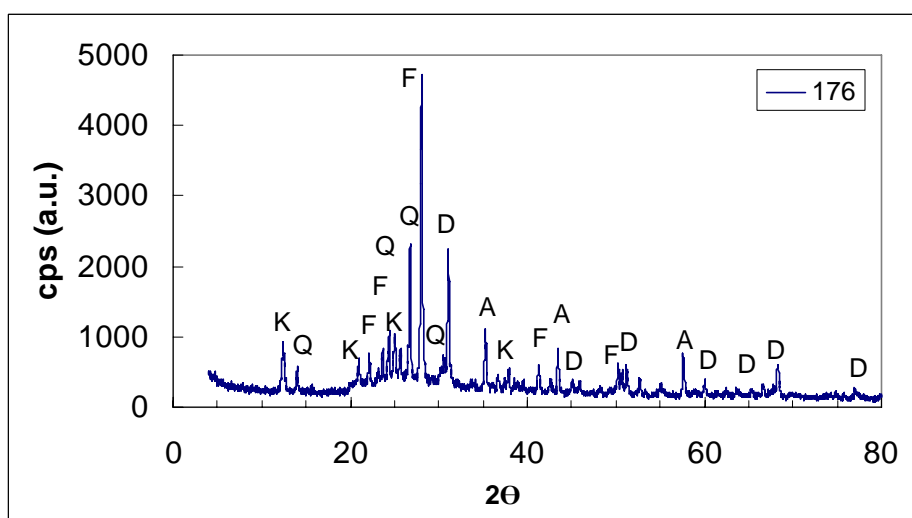


Figura 3.6 – Difractograma de raios X do vidrado mate transparente de grés porcelânico 176.

Abreviaturas: K = Caulinite; Q = Quartzo; F = Feldspato; D = Dolomite; A = Alumina

Tal como era de esperar, os diferentes vidrados apresentam as mesmas fases cristalinas que as matérias-primas maioritárias presentes na sua formulação. As composições mineralógicas dos vidrados mates transparentes, 356 de monoporosa e 176 de grés porcelânico, assemelham-se bastante. De destacar a presença da Zincite (ZnO) no vidrado 15/A de grés

porcelânico, por se usar este óxido como aditivo matizante e a presença de Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) que confere ao vidro uma boa brancura e textura mate acetinada.

Em ambos os vidrados mates opacos, 97/A de monoporosa e 15/A de grés porcelânico, revela-se a presença de silicato de zircónio, o que está de acordo com a sua composição e com a opacidade encontrada nestes vidrados.

Nos vidrados 97/A, 356 e 176 nota-se a presença de feldspato, sendo este do tipo sódico (albite -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e sódico-potássico (microclina -  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) no vidro 97/A, devido ao uso de nefelina, enquanto que é puramente sódico nos vidrados 356 e 176.

Os resultados da difracção de raios X e fases cristalinas dos diferentes vidrados aplicados e cozidos estão representados nas figuras 3.7 a 3.10.

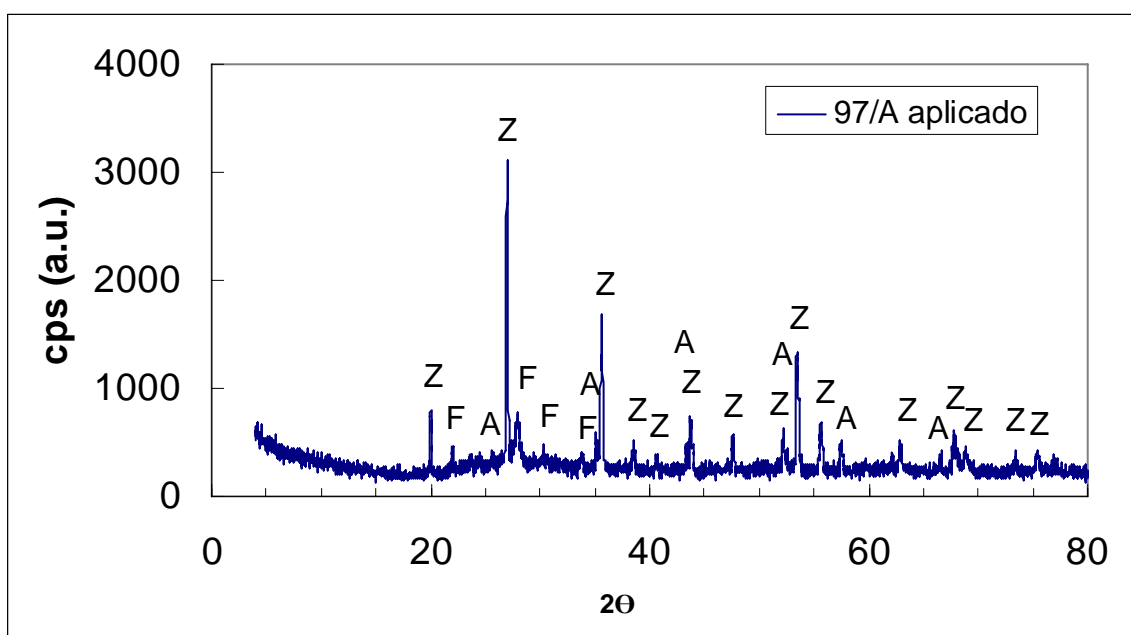


Figura 3.7 – Difractograma de raios X do vidro mate acetinado de monoporosa 97/A.

Abreviaturas: A = Alumina; F = Feldspato; Z = Zircão.

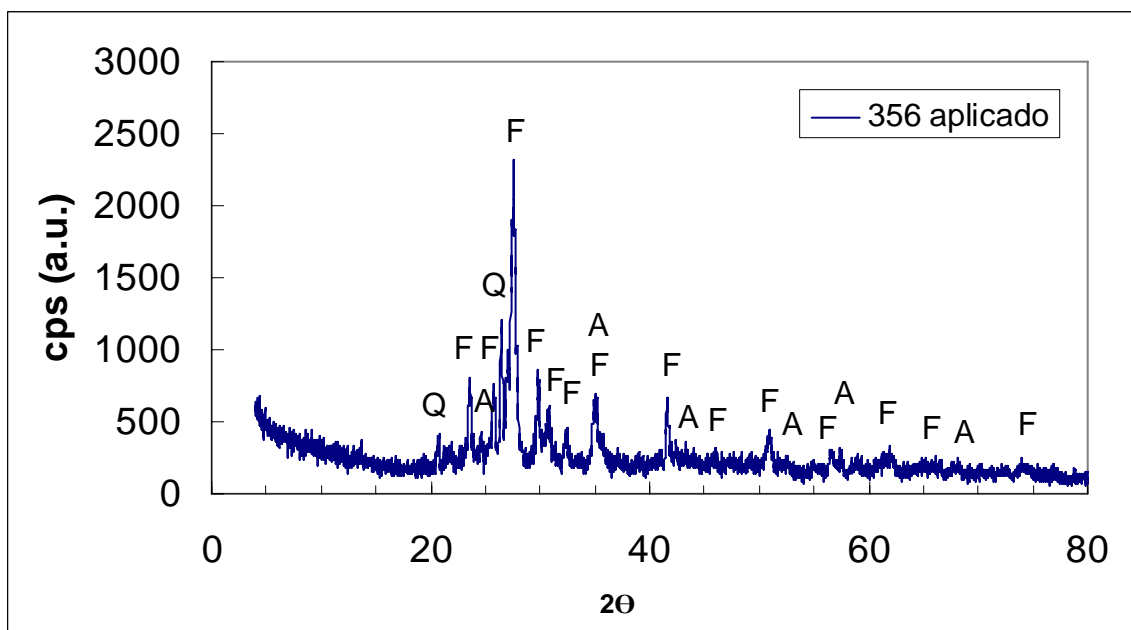


Figura 3.8 – Difractograma de raios X do vidrado mate transparente de monoporosa 356.

Abreviaturas: Q = Quartzo; A = Alumina; F = Feldspato.

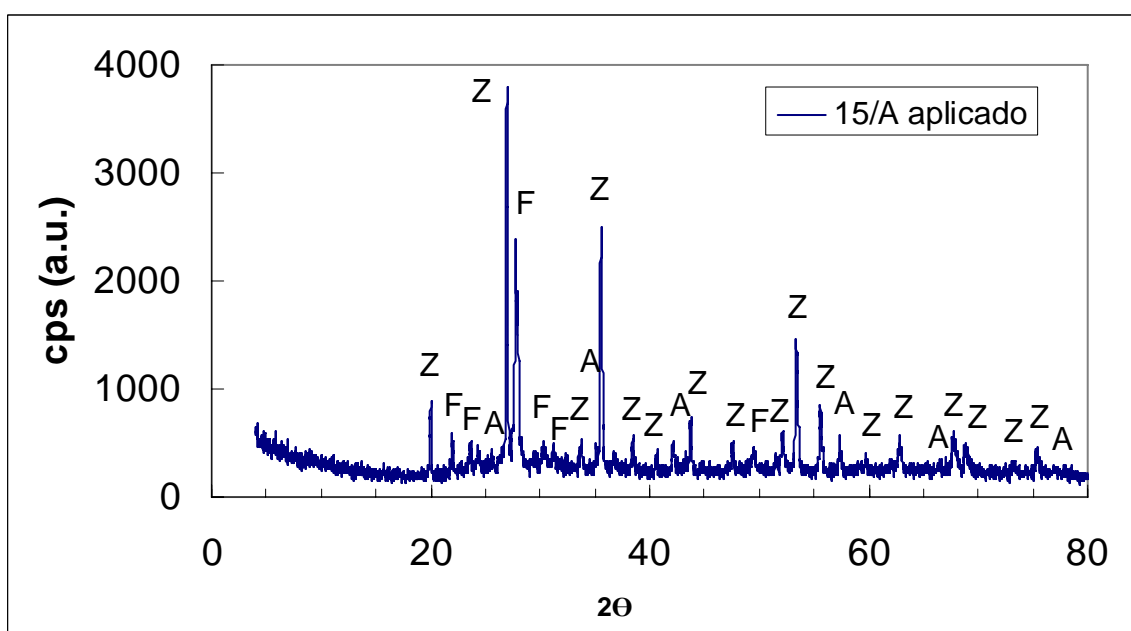


Figura 3.9 – Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado de grés porcelânico 15/A.

Abreviaturas: F = Feldspato; Z = Zircão; A = Alumina.



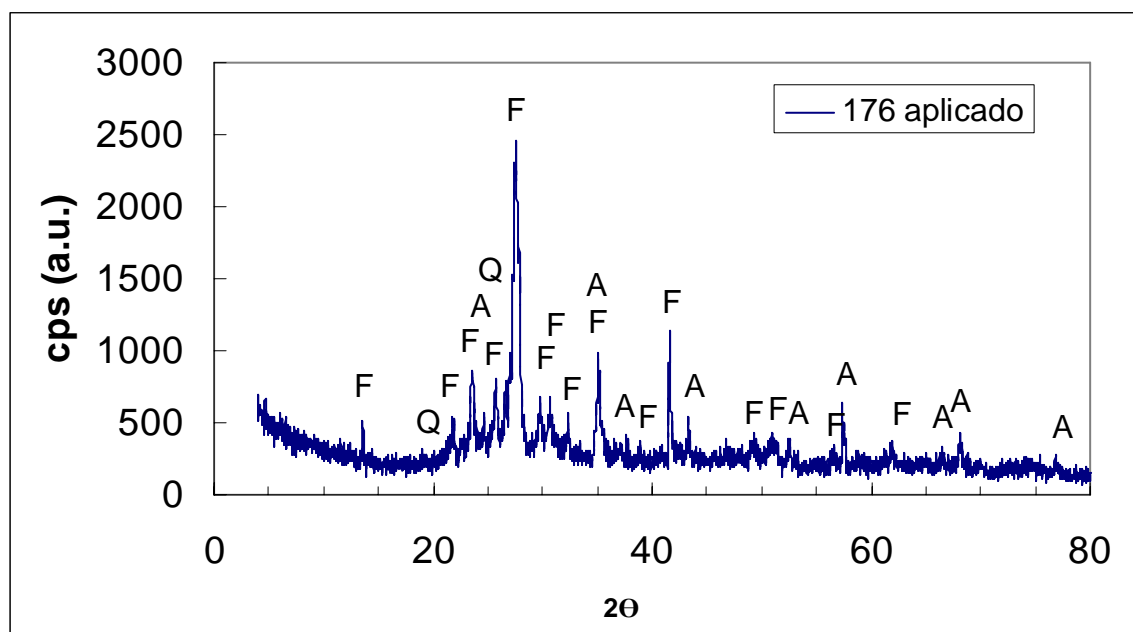


Figura 3.10 – Diffractograma de raios X do vidro mate transparente de grés porcelânico 176.

Abreviaturas: Q = Quartzo; A = Alumina; F = Feldspato.

As fases cristalinas identificadas após cozedura dos vidrados são em menor quantidade, o que indicia a decomposição e posterior dissolução dos componentes mais reactivos na fase vítrea (caulinite, calcite e dolomite). Remanescem as fases mais refractárias, como a alumina, o quartzo e o zircão. Os vidrados mates transparentes 356 e 176 assemelham-se bastante e apresentam como fases cristalinas, para além do quartzo e da alumina, um feldspato. Este parece ser do tipo orthoclase  $(K,Ba,Na)(Si, Al)_4O_8$ , resultante da reacção do feldspato sódico inicial com alguns óxidos reactivos:  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $BaO$ . Nos vidrados 97/A e 15/A as fases maioritárias são o componente opacificante (silicato de zircónio -  $ZrSiO_4$ ), que se pretende insolúvel, o feldspato sódico-cálcico  $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$  e a alumina. No vidro 15/A a wollastonite inicialmente presente parece reagir ou dissolver-se e, com isso, deixa de ser identificada. O mesmo parece acontecer com o óxido de zinco, por certo devido à dissolução na rede vítrea.

### 3.2.2. Comportamento térmico e dilatométrico

As curvas das análises térmicas diferencial e gravimétrica (ATD e ATG) dos diferentes vidrados de monoporosa (97/A e 356) e de grés porcelânico (15/A e 176) estão representadas nas figuras 3.11 a 3.14.

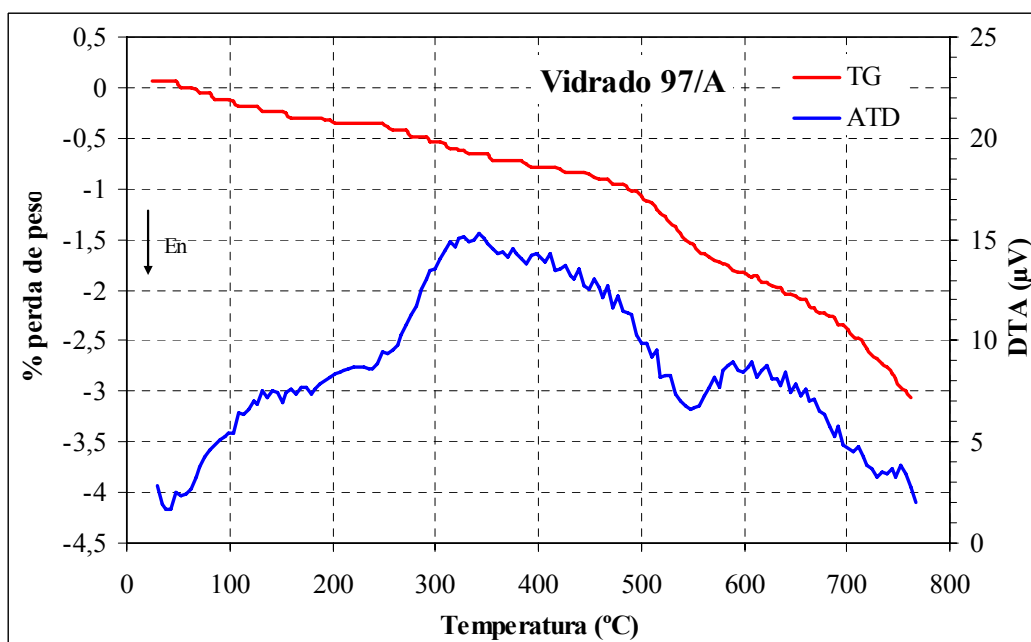


Figura 3.11 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado mate acetinado 97/A.

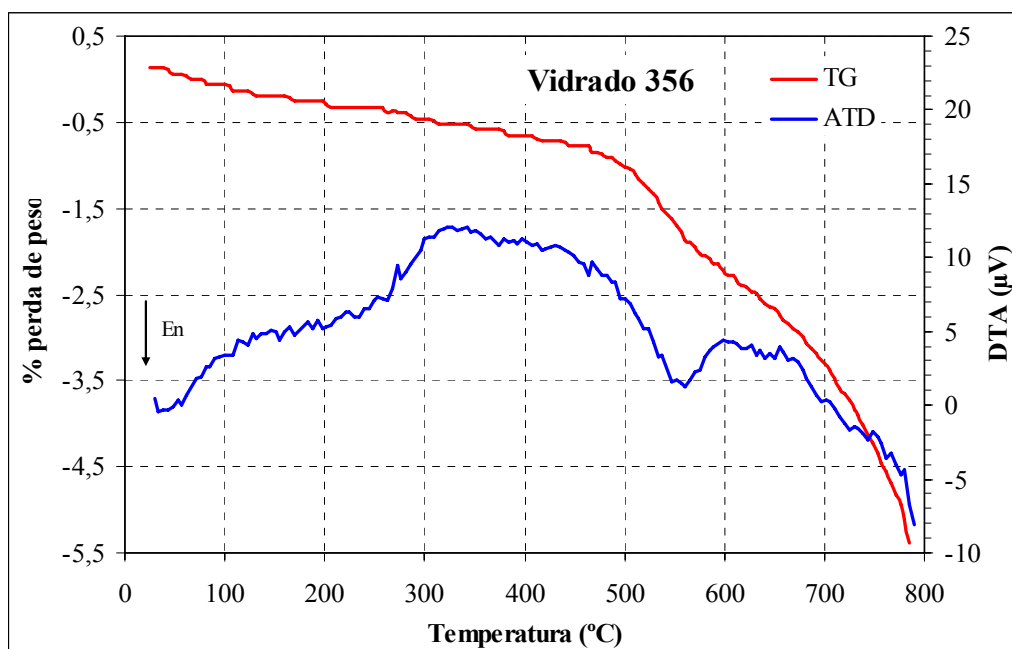


Figura 3.12 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado mate transparente 356.

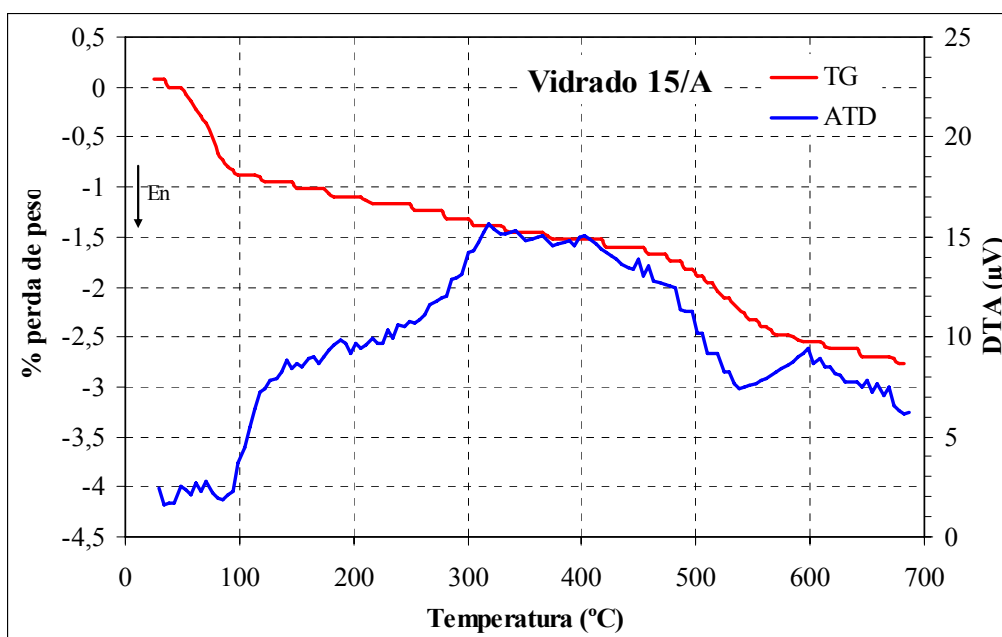


Figura 3.13 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidro mate acetinado 15/A.

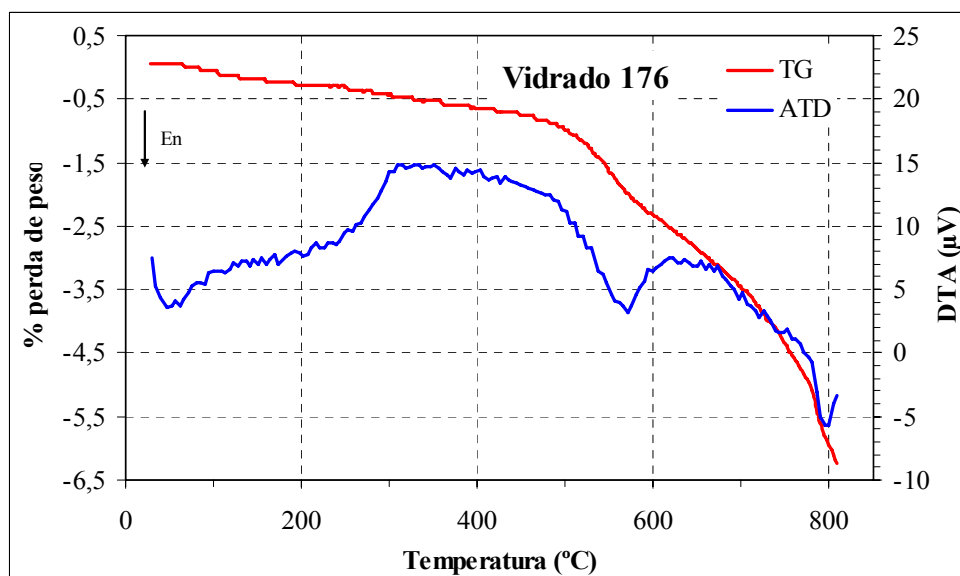


Figura 3.14 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidro mate transparente 176.

As curvas de ATG e ATD são típicas de materiais vítreos, em que a percentagem de frita oscila entre 40-55%. No início, a perda de peso na ATG, resultante da libertação das moléculas de água absorvida, é mais violenta no vidro 15/A, sendo esta perda mais lenta e uniforme para os vidros 97/A, 356 e 176. Observa-se, a cerca de 300-350°C, um pico

exotérmico acompanhado de uma perda de peso na ATG, resultante da combustão de material orgânico. São visíveis picos endotérmicos a 550-570°C e por volta de 800°C, correspondentes à perda de água de cristalização do caulino e decomposição dos carbonatos (dolomite e/ou calcite), respectivamente, ambos com acentuada perda de peso na ATG. A última transformação endotérmica é visível nos vidrados 97/A, 356 e 176, já que nas suas composições existe carbonato de cálcio ou dolomite. Para esta gama de temperaturas não são visíveis picos exotérmicos indicativos de transformações estruturais (cristalizações), que não são acompanhados de perdas de peso na ATG.

Globalmente, os vidrados transparentes tendem a perder mais peso que os acetinados, em resultado de conterem maior quantidade relativa de substâncias decomponíveis (caulino e calcite/dolomite). Contudo, as diferenças são pouco acentuadas (3 e 5%).

A figura 3.15 mostra as curvas dilatométricas dos diferentes vidrados: 97/A e 356 (monoporosa); 15/A e 176 (grés porcelânico). A tabela 3.4 mostra os coeficientes de expansão térmica e as temperaturas de amolecimento dos vidrados, estimados a partir daquelas curvas.

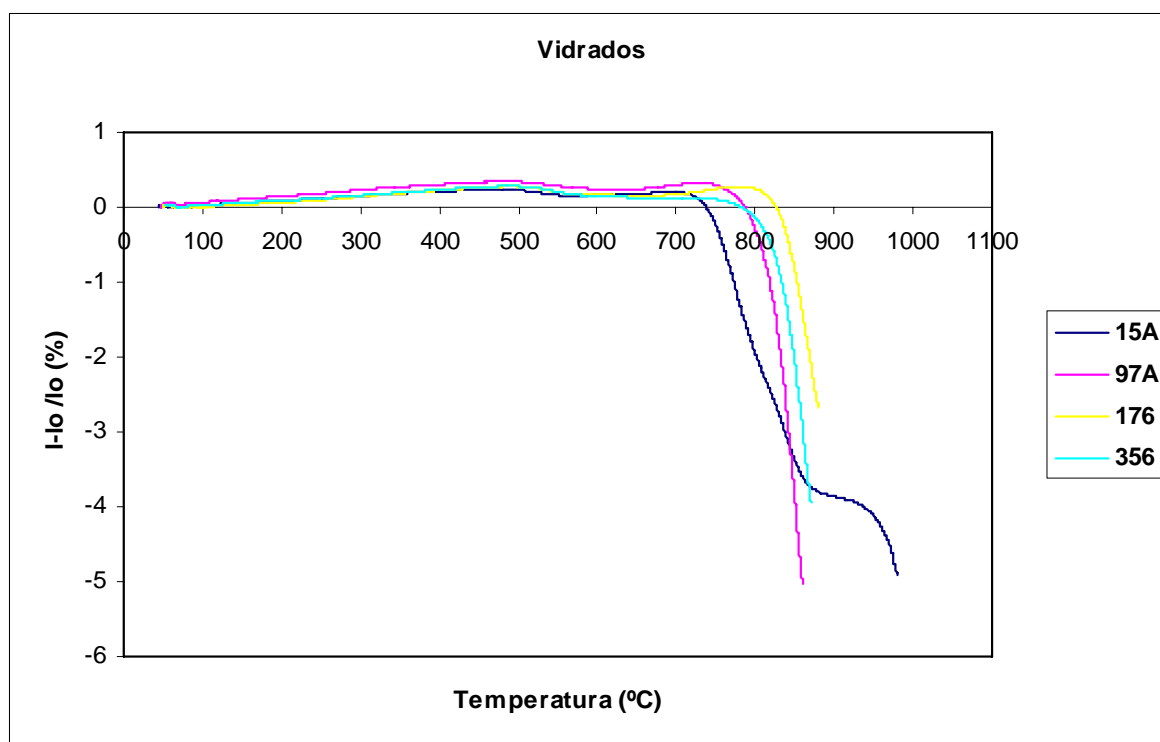


Figura 3.15 – Curvas dilatométricas dos vidrados estudados.

Tabela 3.4 – Coeficientes de expansão térmica ( $\pm 2,0$ ), determinados entre 50 e 400°C (CET) e temperaturas de amolecimento ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) dos vidrados em estudo, estimados a partir das curvas dilatométricas.

<b>VIDRADOS</b>	<b>97/A</b>	<b>356</b>	<b>15/A</b>	<b>176</b>
CET <sub>50-400°C</sub> ( $\times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	67,8	64,9	64,1	64,8
T <sub>amolecimento</sub> ( $^\circ\text{C}$ )	773	803	735-937	820

Os valores dos coeficientes de dilatação dos vidrados 15/A, 176 e 356 são muito semelhantes e inferiores aos do vidro 97/A. Este incorpora maior percentagem de frita mate opaca à base de ZnO/CaO, de maior CET (ver tabela 2.1).

Através da análise das curvas dilatométricas, é fácil verificar que os vidrados 356 (de monoporosa) e 176 (de grés porcelânico), ambos formulados com base nas fritas de BaO/ZnO e BaO/CaO, são os que apresentam temperaturas de amolecimento superiores. As diferenças nesta variável entre os vidrados de monoporosa (97/A e 356) são de cerca de 30°C. Para o vidro de grés porcelânico 15/A torna-se difícil estimar um valor exacto da temperatura de amolecimento, já que o comportamento dilatométrico traduz uma retracção faseada, com início por volta dos 730°C mas depois suspensa entre cerca de 850 e 940°C. Este comportamento é característico de vidrados que contêm PbO [28]. A existência deste patamar tende a potenciar defeitos decorrentes de um menor ajuste dilatométrico com o suporte cerâmico, de excessiva deformação do vidro (resultante do excesso de fusibilidade) e de dificuldades de degasificação de componentes da pasta. Neste caso particular, são mais frequentes as ocorrências de “coração negro”.

O vidro 176 é o que apresenta temperatura de amolecimento mais elevada e um comportamento dilatométrico mais linear, devido ao alto conteúdo em frita mate transparente, de baixo CET, rica em alumina e, por isso, dura.

Na formulação de vidrados mates, a utilização das novas fritas mates transparentes, contendo BaO/ZnO e BaO/CaO, mais duras e refractárias, resultou num benefício em termos de maior estabilidade durante a cozedura, com reflexos positivos no controlo da planaridade das peças cerâmicas. Além disso, observa-se melhoria da qualidade superficial do produto final

e minimização da ocorrência de defeitos de picado e coração negro, em virtude de permitirem uma mais completa e atempada desgasificação.

### 3.2.3. Distribuição granulométrica e área específica

As figuras 3.16 a 3.19 mostram as curvas de distribuição granulométrica dos vidrados, nas condições de aplicação. As diferenças não são muito acentuadas, tal como era expectável em suspensões previamente moídas e peneiradas de forma controlada. No entanto, as novas formulações (356 e 176, de monoporosa e grés respectivamente) são constituídas por fritas mais duras e, por isso, as partículas são ligeiramente mais grosseiras, (granulometria do feldspato sódico utilizado em forma de areia 0.5-1.0mm) que os correspondentes vidrados, ricos em ZnO, anteriormente utilizados, 97/A e 15/A. Para esta diferença, contribui também o uso, nestes vidrados, de matérias-primas finas (micronizadas) como o silicato de zircónio (5  $\mu\text{m}$ ), a nefelina e a wollastonite, constituídas por 95-97% de partículas com tamanho < 45 $\mu\text{m}$ .

De uma forma geral, os vidrados de grés são constituídos por partículas mais finas que os de monoporosa (compare-se 15/A-176 contra 97/A-356), denotando diferentes graus de moagem (resíduo de moagem inferior para os vidrados de grés em relação aos vidrados de monoporosa), compatíveis com a exigência de maior reactividade dos primeiros e maior facilidade de desgasificação dos segundos. A Tabela 3.5 complementa estas informações, mostrando o diâmetro médio das amostras e os valores da área superficial específica (ASE).

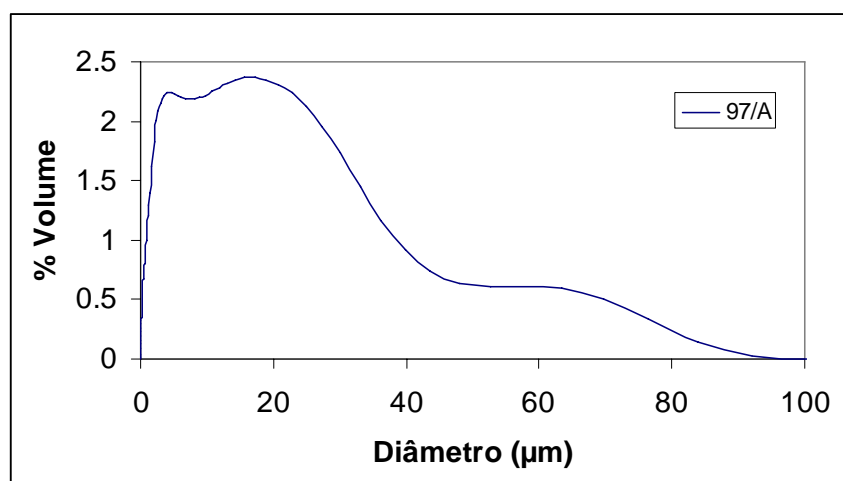


Figura 3.16 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidro 97/A, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.

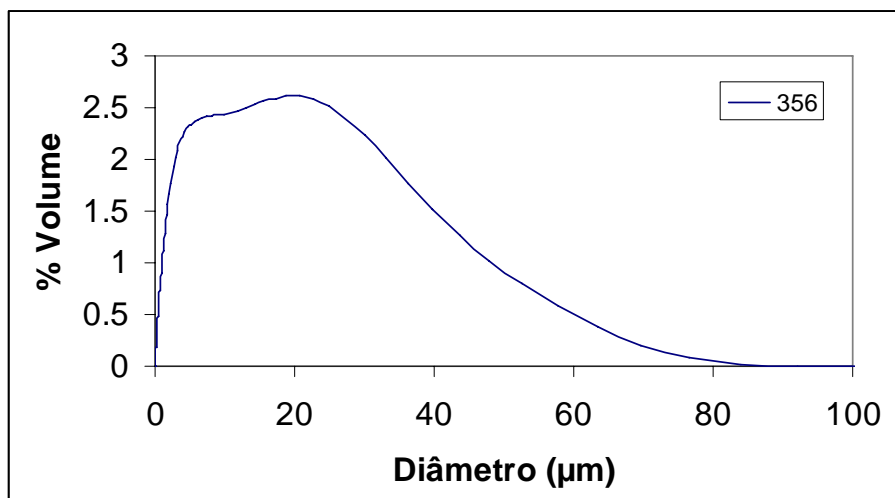


Figura 3.17 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidro 356, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.

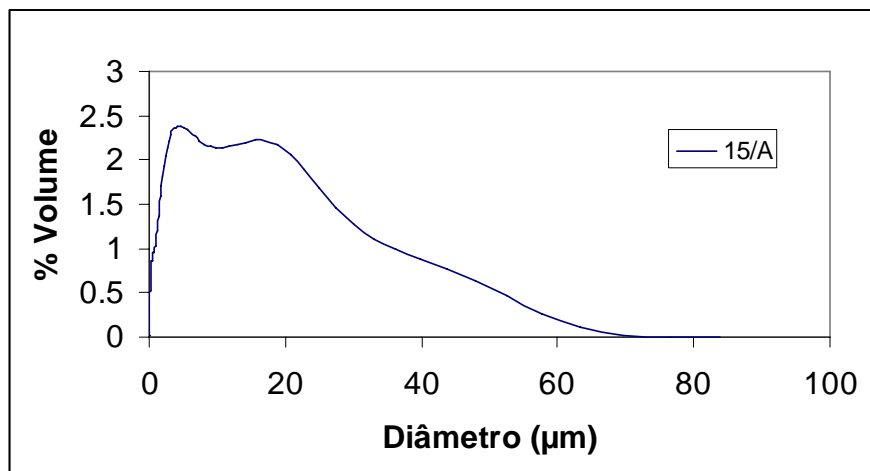


Figura 3.18 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidro 15/A, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.

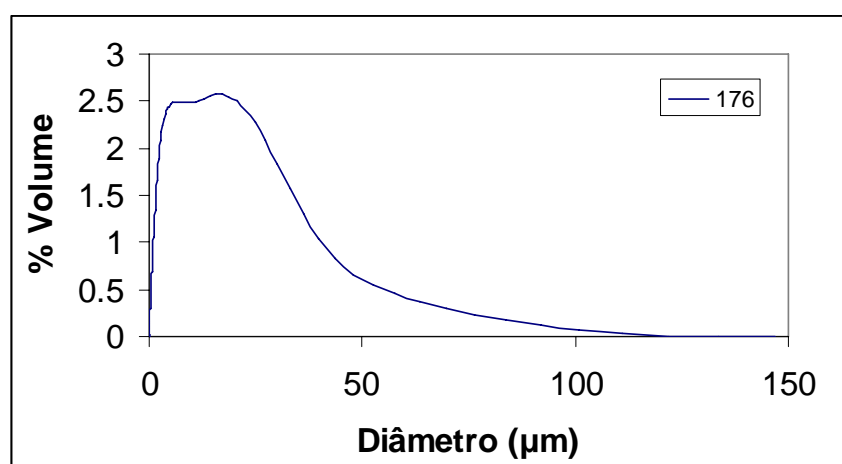


Figura 3.19 – Curva de frequência da distribuição granulométrica de partículas do vidro 176, nas condições de aplicação, estimada por dispersão laser.

Tabela 3.5 – Valores do diâmetro médio ( $\Phi_{50}$ , em  $\mu\text{m}$ ) e do diâmetro correspondente a 90% em volume de partículas dos vidrados em suspensão, tal como são aplicados. Indicam-se ainda os valores da área superficial específica (ASE), estimados por BET.

VIDRADOS	$\Phi_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	ASE ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
97/A	5,56	29,3	2,95
356	7,24	32,5	2,79
15/A	4,52	24,5	3,07
176	6,52	29,5	2,78

### 3.3. Análise do comportamento tecnológico dos vidrados

Quando comparados em paralelo, os vidrados mate, 356 e 176, são mais transparentes, por não terem silicato de zircónio na sua composição e apresentam textura mais sedosa e menos acetinada que os vidrados 97/A e 15/A.

As figuras 3.20 e 3.21 mostram as diferenças em termos de opacidade e transparência dos diferentes vidrados cozidos em paralelo, de monoporosa (97/A – 356) à temperatura de 1130/1140°C, e de grés porcelânico (15/A – 176) à temperatura de 1190/1200°C.



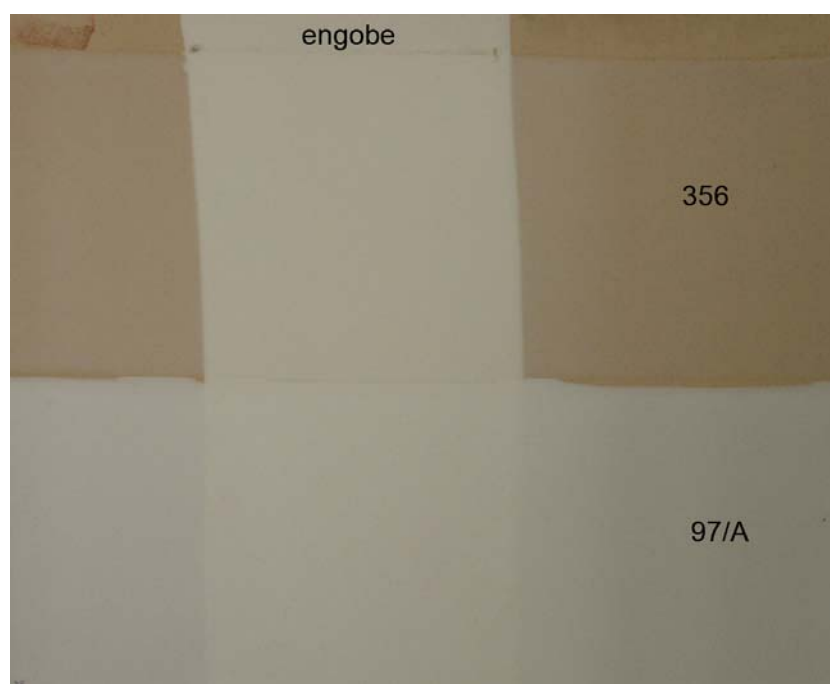


Figura 3.20 – Vidrados de monoporosa 97/A e 356 aplicados em paralelo à “cacharreta” sobre engobe e directamente sobre chacota.

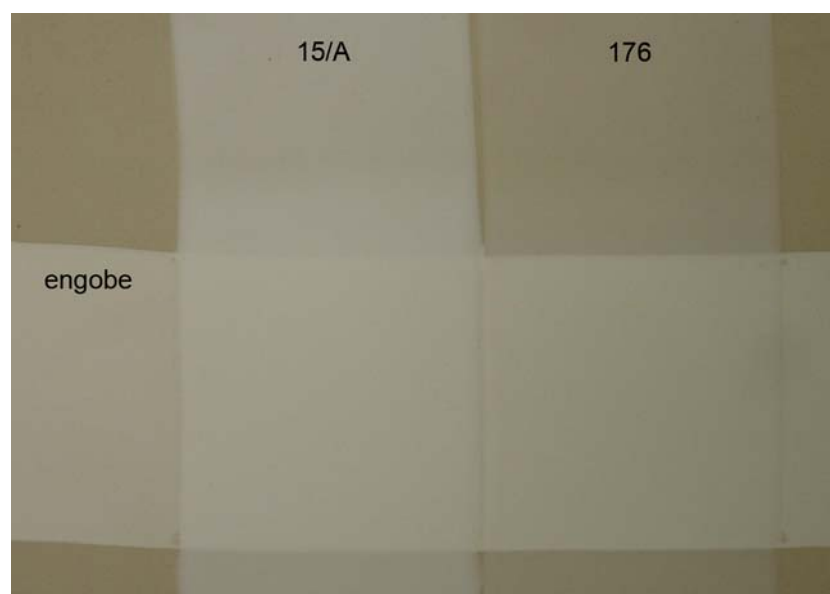


Figura 3.21 – Vidrados de grés porcelânico 15/A e 176 aplicados em paralelo à “cacharreta” sobre engobe e directamente sobre chacota.

Em ambas as imagens é bem evidente a maior transparência registada nos vidrados mates transparentes tanto de monoporosa (356) como de grés porcelânico (176), tendo ambos uma textura mais sedosa.

Esta característica não resulta tão evidente na análise de imagens de microscopia electrónica de varrimento ver figuras 3.22 a 3.25, uma vez que todos os vidrados têm características matizantes. Assim, em vez de um aspecto vítreo homogéneo, típico de vidrados transparentes brilhantes, as imagens revelam microestruturas de elevada heterogeneidade, com presença de fases cristalinas embebidas numa fase vítrea mais abundante no caso das formulações mates transparentes. Ainda assim, os vidrados mates 15/A, 176 e 356 apresentam cristais bem destacados, sendo o zircónio claramente detectado na análise elementar por EDS no caso do vidrado 15/A, (ver figura 3.26). Nos vidrados de mates de grés porcelânico, 15/A e 176, os cristais parecem mais bem desenvolvidos, sugerindo crescimento cristalino induzido pelo aumento da temperatura. Esta análise destaca, ainda, as diferenças relativas nos teores de Zn e Ba (ver figuras 3.26 e 3.27) entre os vidrados aonde se promoveu a substituição de fritas à base de óxido de zinco/cálcio por outras à base de óxido de bário/cálcio. De facto, as diferenças entre as amplitudes dos picos de Zn e Ba, por exemplo nos vidrados 15/A e 176, são concordantes com as alterações de composição química efectuadas (ver tabela 2.1). Entre os vidrados 97/A e 356 registam-se diferenças semelhantes.

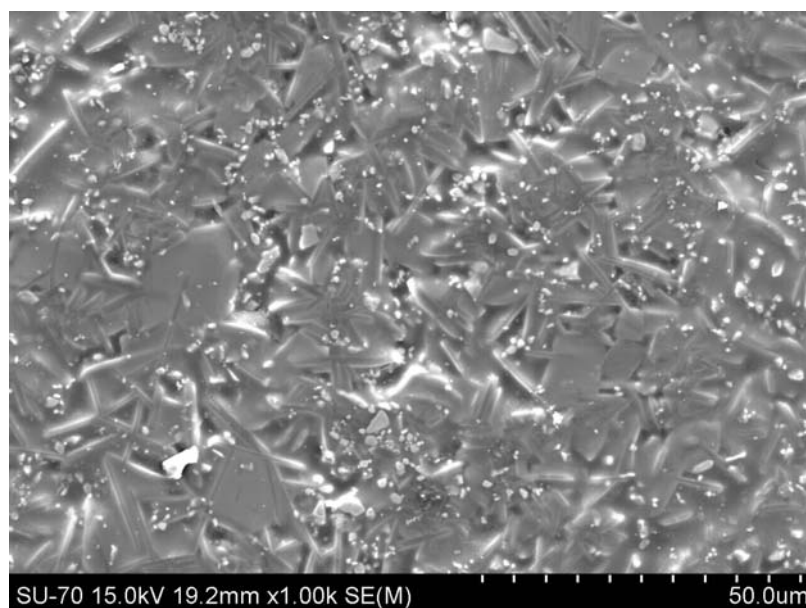


Figura 3.22 – Microestrutura (MEV) do vidrado mate acetinado de grés porcelânico 15/A.

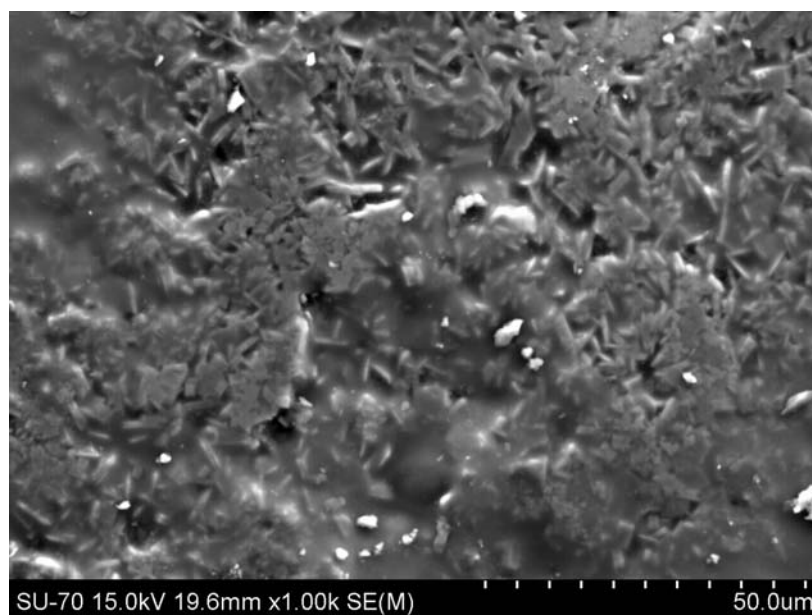


Figura 3.23 – Microestrutura (MEV) do vidro mate transparente de grés porcelânico 176.

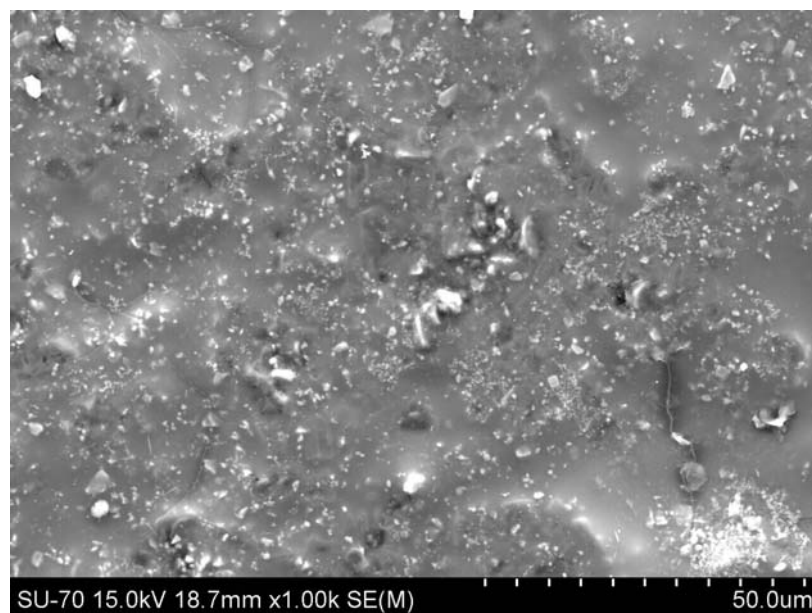


Figura 3.24 – Microestrutura (MEV) do vidro mate acetinado de monoporosa 97/A.

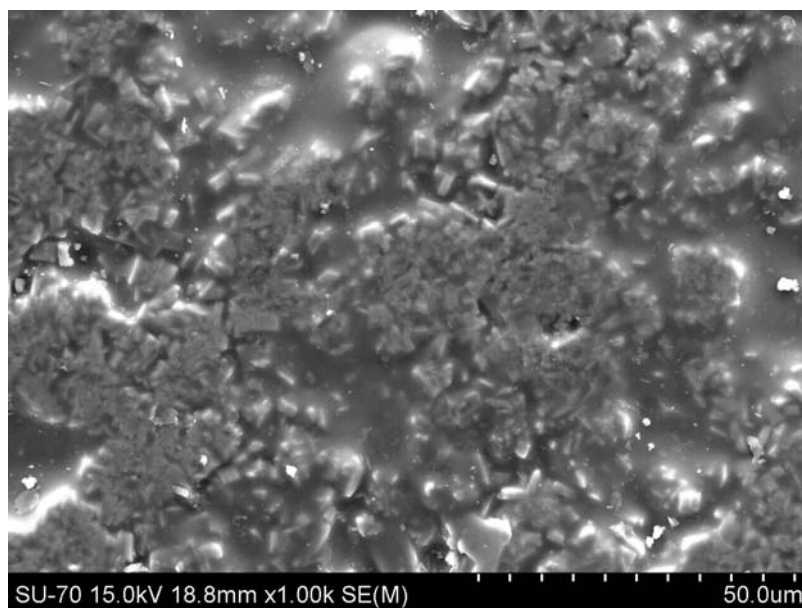


Figura 3.25 – Microestrutura (MEV) do vidro mate transparente de monoporosa 356.

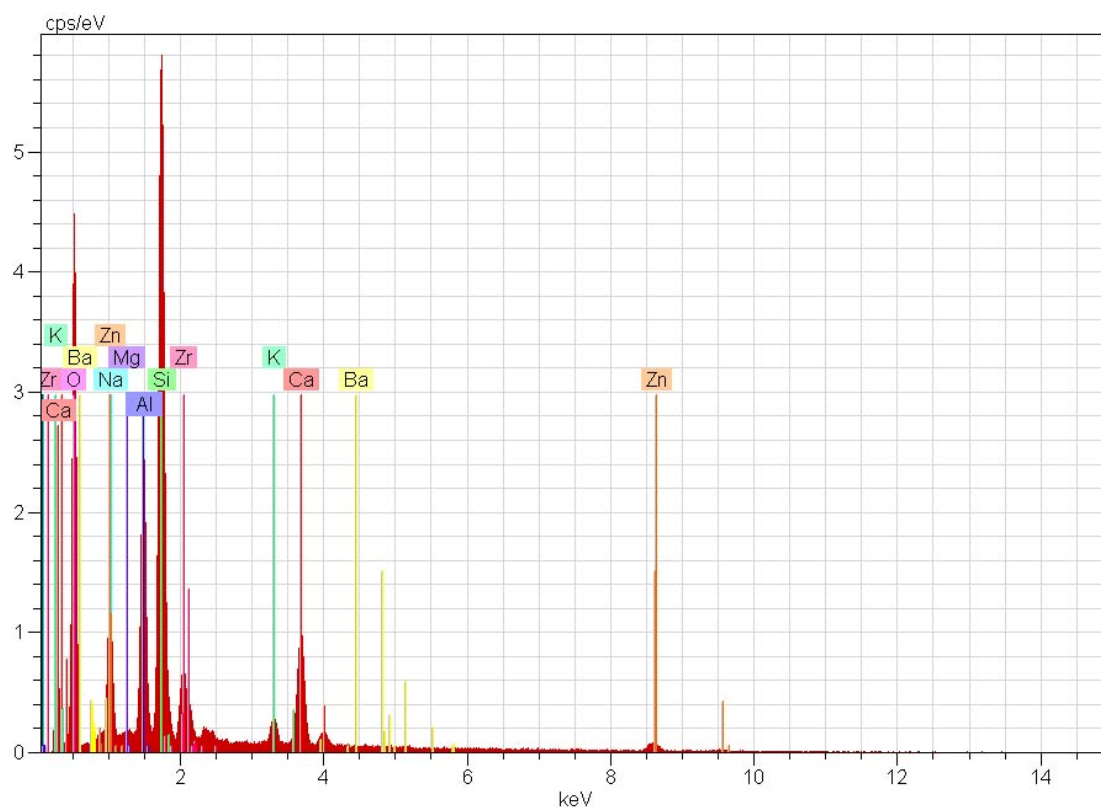


Figura 3.26 - Análise elementar (EDS) no vidro mate acetinado de grés porcelânico 15/A, efectuada sobre a área visível na figura 3.22.

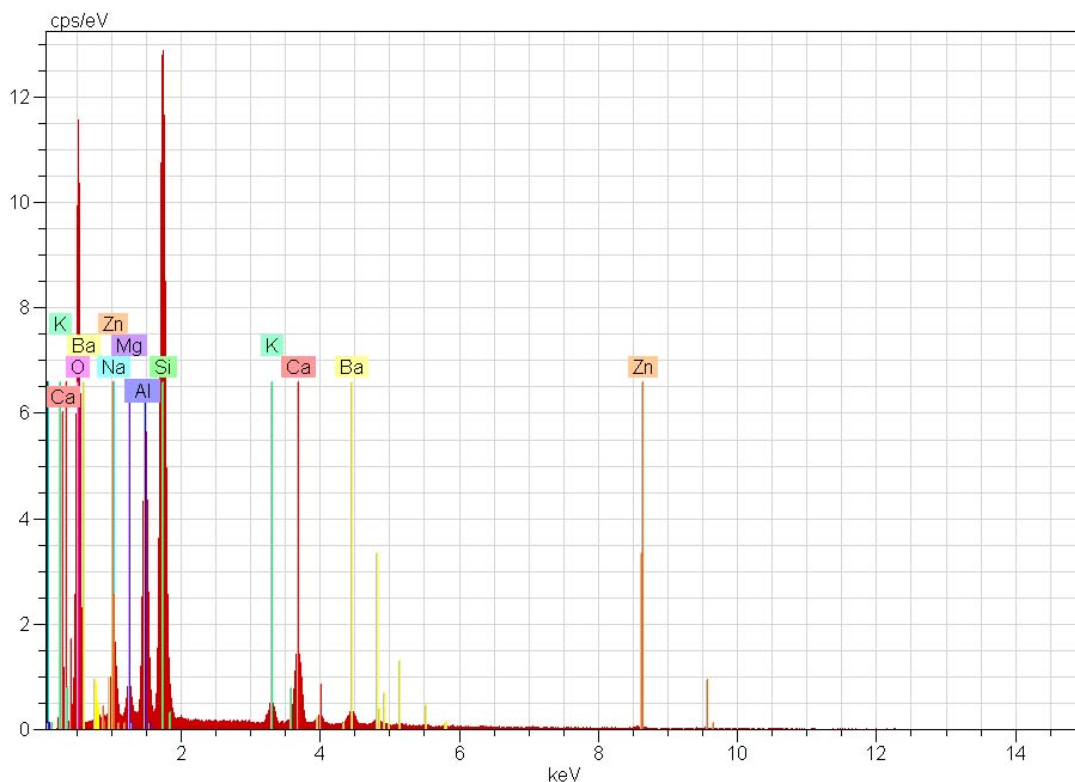


Figura 3.27 - Análise elementar (EDS) no vidro mate transparente de grés porcelânico 176, efectuada sobre a área visível na figura 3.23.

A tabela 3.6 mostra as coordenadas colorimétricas dos vidrados aplicados.  $\Delta E$  traduz o desvio global de coloração na forma  $(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ .

Tabela 3.6 – Comparação entre os valores das coordenadas colorimétricas, L, a, b e  $\Delta E$ .

VIDRADOS	L	a	b	$\Delta E$
97/A – 356	- 1,57	+ 0,26	+ 1,95	2,51
15/A – 176	- 1,19	+ 0,04	+ 1,37	1,81

De acordo com os resultados das coordenadas colorimétricas, os vidrados mates transparentes 356 e 176, quando comparados com os vidrados 97/A e 15/A, são naturalmente menos opacos, como sugerem as diferenças negativas de L, são mais amarelos (coordenada b

positiva), sendo as diferenças quase nulas na coordenada 'a'. Em ambos os casos, os valores de  $\Delta E$  são superiores a 1, traduzindo diferenças detectáveis a olho nu.

A figura 3.28 mostra os ensaios de resistência química, efectuados de acordo com a norma ISO 10545-13: ácido clorídrico 3% e 18% v/v, ácido cítrico 100g/L, ácido láctico 5% v/v e hidróxido de potássio 30g/L.



Figura 3.28 – Ataque químico, ácido e básico, sobre os vidrados de monoporosa 97/A e 356 e sobre os vidrados de grés porcelânico 15/A e 176.

Todos os vidrados suportaram, sem qualquer sinal de degradação, os ataques ácidos e básico, tal como se resume na tabela 3.7. É de realçar a classificação GHA dos vidrados de

grés porcelânico 15/A e 176, referente ao ataque por ácido clorídrico e ácido láctico concentrados.

Tabela 3.7 – Resultado da resistência química ao ataque ácido e básico dos diferentes vidrados de monoporosa 97/A e 356 e vidrados de grés porcelânico 15/A e 176.

<b>Agente Agressivo</b>	<b>97/A</b>	<b>356</b>	<b>15/A</b>	<b>176</b>
Ácido clorídrico	GLA	GLA	GLA-GHA	GLA-GHA
Ácido cítrico	GLA	GLA	GLA	GLA
Ácido láctico	GHA	GHA	GHA	GHA
Hidróxido de potássio	GLA	GLA	GLA	GLA

A nível de processo produtivo e de gestão de stocks é de salientar a vantagem em trabalhar com um só vidrado mate transparente e, a partir dele, formular vidrados com diferentes (e desejados) graus de opacidade, mediante a adição (4-6-8% em peso) de silicato de zircónio 5 µm, ou maticidade, através da adição (2-4 % em peso) de alumina micronizada (34 µm).

Em produtos de grés porcelânico de massa corada, a vidragem a jet e/ou por disco faz-se directamente sobre a peça cerâmica, dispensando-se o uso de engobe. Desta forma evita-se alterar a cor conferida pelo suporte, sendo prioritária a utilização de vidrados mates transparentes. Por vezes pratica-se a coloração dos vidrados, de acordo com a coloração do suporte, com a finalidade de tornar a superfície mais homogénea, melhor incorporada de acordo com a decoração e textura matizante, (figura 3.29).

A decoração serigráfica de peças de aspecto rústico, por via seca e mediante a utilização de atomizados e/ou microgranilhas (ver figura 3.30), assegura a sua eficaz incorporação no suporte de massa corada, tanto em baixo como em alto-relevo. Resulta um produto final de aspecto mais natural/orgânico, ou seja, esteticamente valorizada. A figura 3.31 mostra uma máquina de aplicação de decoração a seco, semelhante à utilizada no presente trabalho.



A figura 3.32 mostra peças acabadas de produtos rústicos/orgânicos, de relevo tipo pedra e escovado. Nestas, limpa-se o excedente em cor dado por spray, através da aplicação por máquina de escovado ou “cepilhado”. O acabamento das peças, através da aplicação a disco e/ou “jet” de vidrados mates transparentes, não origina alteração da cor e do efeito final, sendo bem visível o contraste cromático e a correcta leitura de baixo e alto-relevo. Demonstra-se assim melhoria estética associada ao uso dos vidrados mates transparentes neste tipo de produtos.

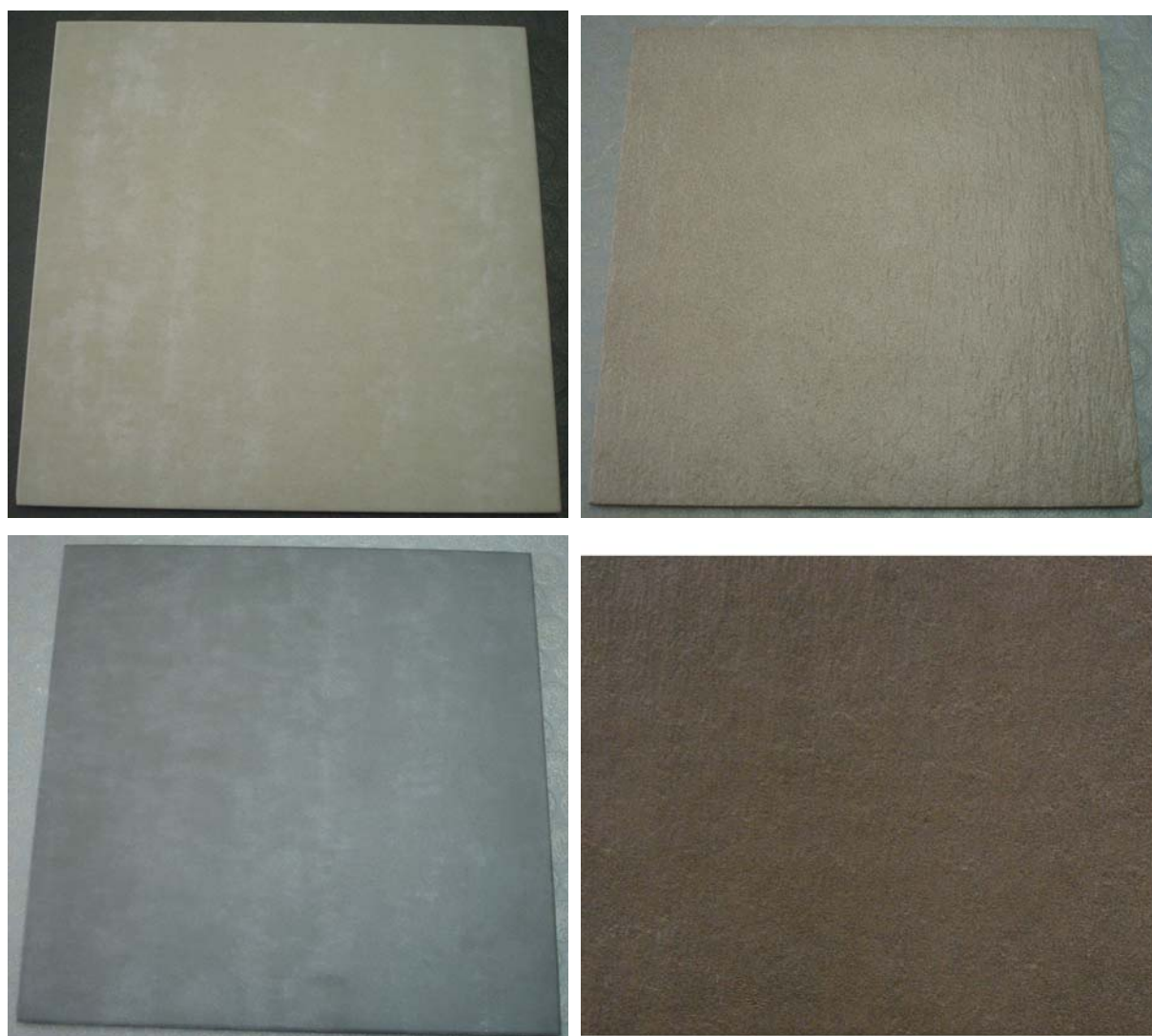


Figura 3.29 – Peças rústicas de grés porcelânico, com vidrados mates transparentes corados de acordo com a coloração da massa e/ou suporte.



Evolução da composição de vidrados mates para revestimento de monoporosa e pavimento de grés porcelânico.



Figura 3.30 – Atomizados base de cor uniforme a partir dos quais, por mistura criteriosa, se conseguem simular diferentes cores para aplicação serigráfica por via seca.

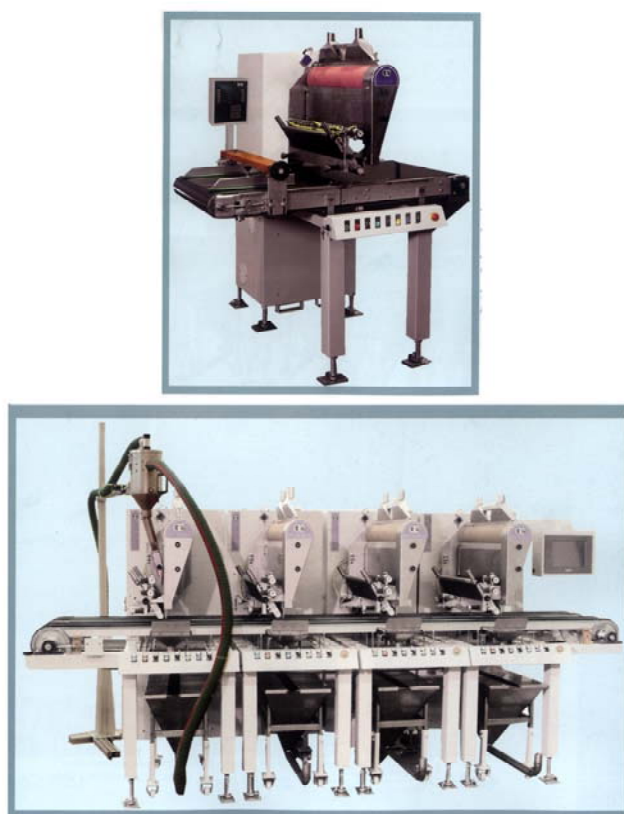


Figura 3.31 – Imagem de máquina, do tipo TSC, de decoração a seco por tela.

Evolução da composição de vidrados mates para revestimento de monoporosa e pavimento de grés porcelânico.



Figura 3.32 – Peças rústicas “cepilhadas” e vidradas com mate transparente.

O desenvolvimento cromático foi aferido com vidrados de monoporosa, corados de castanho, e vidrados de grés porcelânico com corante preto. Resulta bem evidente o ganho de rendimento cromático com os vidrados mates transparentes, 356 e 176, conforme mostra a figura 3.33.

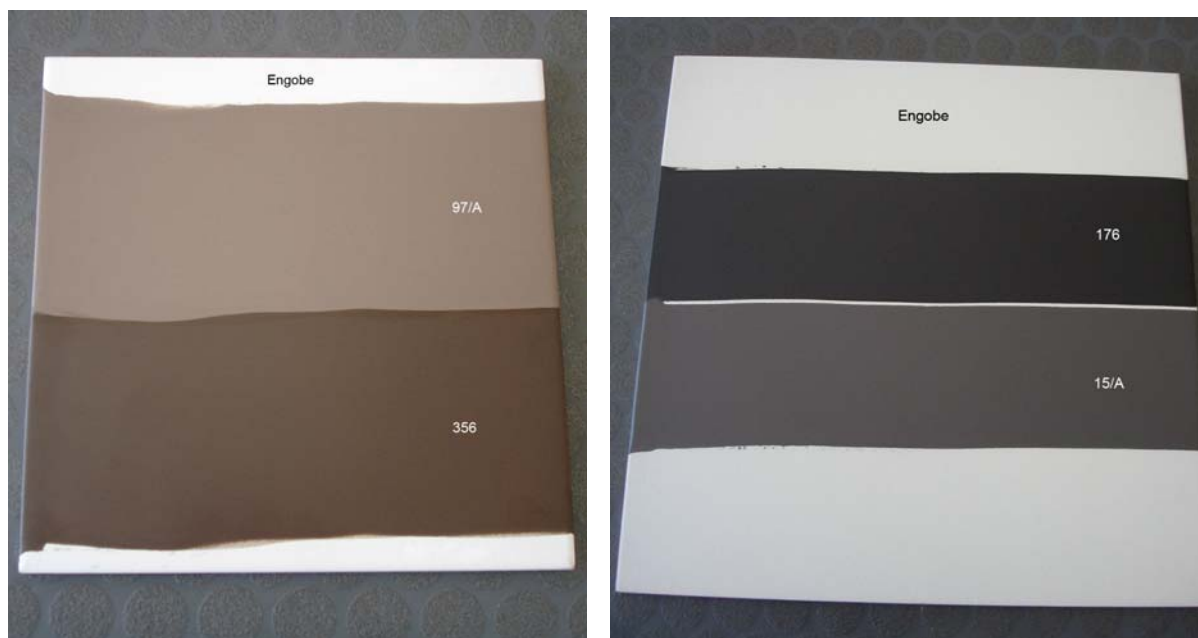


Figura 3.33 – Vidrados de monoporosa (97/A e 356) com corante castanho (1.7%) + corante laranja (0.8%) e vidrados de grés porcelânico (15/A e 176) com corante negro (1.75 %) + corante rosa coral (0.5%).

Submeteram-se ainda as peças acabadas de grés porcelânico ao desgaste por abrasão [24], utilizando o vidrado mate transparente 176 corado em tons de cinza, castanho, branco sujo e bege. A zona abradida foi ligeiramente marcada a tracejado. De acordo com o método PEI as peças de cor cinza e castanho foram classificadas como PEI-III (900 rotações), enquanto que as de cor branco sujo e bege pertencem à classe PEI-IV (2100 rotações). Para as cores escuras o efeito de abrasão e o desgaste da superfície vidrada é ligeiramente mais evidente, não sendo no entanto visível o aparecimento de porosidade aberta, ver figura 3.34.

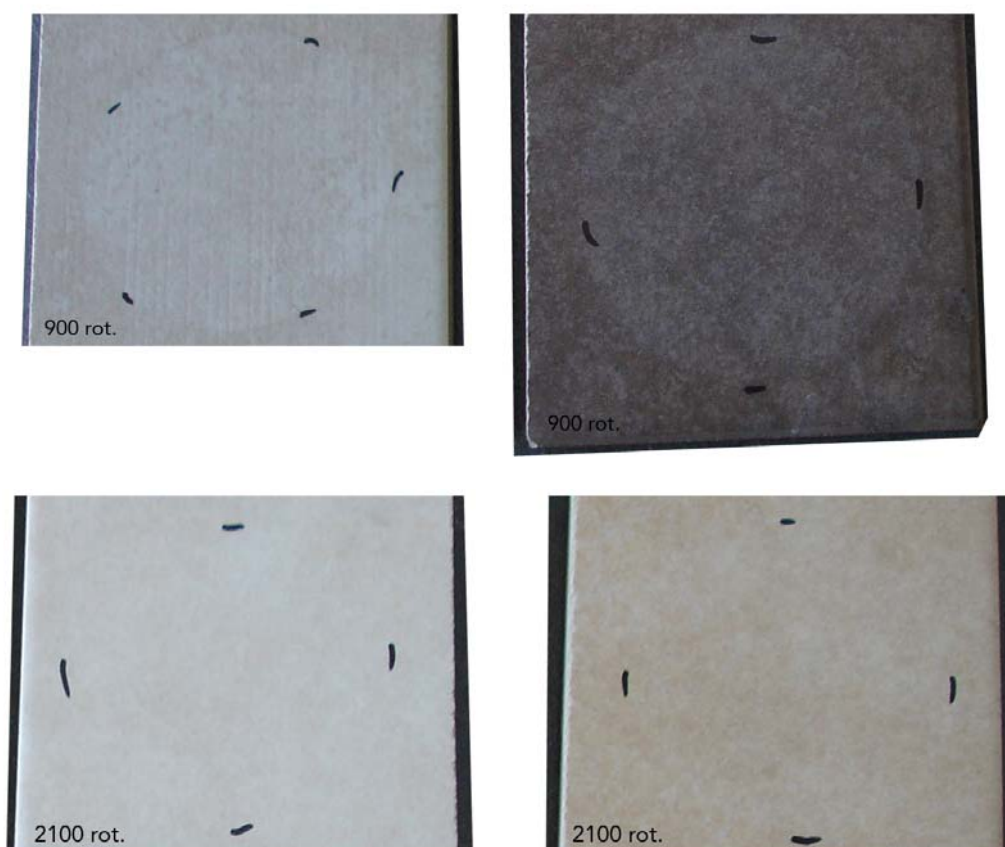


Figura 3.34 – Peças de grés porcelânico submetidas à abrasão de acordo com a norma ISO 10545-7.

Finalmente, fez-se uma avaliação de custos (por kg) de todos os vidrados, comparando as composições à base das fritas ZnO/CaO (97/A e 15/A), com as novas formulações à base das fritas ZnO/BaO (356 e 176). A tabela 3.8 mostra esses valores.

Tabela 3.8 – Custo por kg (em Euro) dos diferentes vidrados de monoporosa e grés porcelânico.

<b>Monoporosa</b>	<b>€/kg</b>
97/A	0.55
356	0.38
<b>Grés Porcelânico</b>	<b>€/kg</b>
15/A	0.69
176	0.35

Considerando o preço de engobe de monoporosa/STD para campânula igual a 0.23 €/kg e do engobe de grés porcelânico/STD para “jet” igual a 0.18 €/kg, pode então calcular-se o custo por m<sup>2</sup> da aplicação, tendo como base peças de formato 20x25 cm no caso da monoporosa, e peças de formato 30x30 cm no caso do grés porcelânico.

MONOPOROSA, formato 20x25 – aplicação à campânula:

Engobe STD –  $0.34\text{kg/m}^2 \times 0.23 \text{ €/kg} = 0.078\text{€/m}^2$

Vidrado mate acetinado 97/A –  $0.65\text{kg/m}^2 \times 0.55 \text{ €/kg} = 0.36\text{€/m}^2$

Vidrado mate transparente 356 –  $0.65\text{kg/m}^2 \times 0.38\text{€/kg} = 0.25\text{€/m}^2$

Custo total: – engobe STD + vidrado 97/A = **0.44 €/m<sup>2</sup>**

engobe STD + vidrado 176 = **0.33 €/m<sup>2</sup>**

GRÉS PORCELÂNICO, formato 30x30 – aplicação à campânula:

Engobe STD –  $0.3\text{kg/m}^2 \times 0.18\text{€/kg} = 0.054\text{€/m}^2$

Vidrado mate acetinado 15/A –  $0.52\text{kg/m}^2 \times 0.69\text{€/kg} = 0.36\text{€/m}^2$

Vidrado mate transparente 176 –  $0.52\text{kg/m}^2 \times 0.35\text{€/kg} = 0.18\text{€/m}^2$

Custo total: engobe STD + vidrado 15/A = **0.41€/m<sup>2</sup>**

engobe STD + vidrado 176 = **0.23€/m<sup>2</sup>**

GRÉS PORCELÂNICO MASSA CORADA, formato 30x30 – aplicação a “jet”:

Engobe - não existe

Vidrado mate transparente 176 –  $0.28\text{kg/m}^2 \times 0.35\text{€/kg} = \mathbf{0.098\text{€/m}^2}$

Resulta evidente a redução dos custos com a utilização das novas composições dos vidrados mate à base das fritas de ZnO/BaO e BaO/CaO, sendo a maior redução verificada em produtos rústicos de grés porcelânico de massa corada. Este facto está associado à dispensa de uso de engobe, mas também à redução da quantidade (gramagem) de vidrado por m<sup>2</sup>.

# 4

## **CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO**

#### **4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro**

A introdução de novas fritas à base de BaO e ZnO tornou possível a resolução do problema do elevado custo/Kg de vidrado, devido à procura excessiva do ZnO e consequente aumento de preço.

Foram criadas formulações alternativas de vidrados com características mates e transparentes, resistentes ao ataque químico de ácidos e bases, com comportamento dilatométrico compatível com os substratos cerâmicos e menos susceptíveis ao surgimento de defeitos durante o pré-aquecimento e cozedura do material, resultantes de deficiente desgasificação, muito comuns em produtos de monoporosa. Além disso, permitiram suprimir o uso de PbO e apresentarem superior estabilidade dimensional, em particular em termos de planaridade.

Estas novas composições de vidrados permitiram a criação de produtos rústicos de grés porcelânico com aspecto mais próximo do natural/orgânico e superior valor estético, obtendo-se uma leitura mais evidente dos relevos utilizados e melhor desenvolvimento da cor directamente sobre o suporte de massa corada. A sua utilização dispensa o recurso a engobe, sem afectar o aspecto mate de textura sedoso e/ou seca, com redução de custos totais/kg de vidrado utilizado por m<sup>2</sup>.

Finalmente, são de realçar as vantagens em termos da gestão de stocks, uma vez que as novas soluções permitem trabalhar com um único vidrado mate em produção, a partir do qual facilmente se podem obter vidrados mates e opacos, por adição de agentes opacificantes/matizantes, como são o silicato de zircónio e a alumina.

Ainda assim, continua a ser premente a contínua afinação e optimização das formulações agora desenvolvidas, no sentido de se criarem texturas com superior carácter mate, superior transparência ou aspecto mais sedoso. Estas novas composições, irão permitir alargar o leque de cores de base dos atomizados e potenciar a obtenção de soluções decorativas mais diversificadas, a utilizar na decoração por via seca, permitindo obter uma melhor definição e maior rentabilidade da cor final.

# 5

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



## 5. Referências bibliográficas

- [1] Sanches E. (1997) “Matérias-primas para a Fabricação de Fritas e Vidrados Cerâmicos”, Cerâmica industrial, 2 (3/4) Maio/Agosto.
- [2] Reed J.S. (1995) Principles of Ceramic Processing, A. Wiley–Interscience publication, 2ª Ed.
- [3] Oliveira H.J.C., dados técnicos, quimiCer Portugal S.A. 2005-2007.
- [4] Renau R. G. (1994) Pasta y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos, Faenza Editrice Ibérica, S.L.
- [5] Galindo R. (1994), “Pastas y vidrados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos”, Faenza Editrice Ibérica, S.L. Castellón.
- [6] Biffi, G. (1982) “La monocottura rapida e porosa, problemi e prospettive”, As.T. Soc. Coop. a.r.l. Faenza Editrice.
- [7] J. Ma. Rincon, J. Carda y J. Alarcon, Nuevos productos Y tecnologias de vidrados y pigmentos ceramicos, Faenza Editrice Ibérica S.L. 1992.
- [8] Sacmi, Tecnologia Cerâmica Aplicada, volumen I, Faenza Editrice Ibérica, Castellon de la Plana, 2004.
- [9] Sánchez Muñoz L., Carda J., Cordoncillo E. (2001), Coleccion Enciclopedia Cerâmica Castellón, Tomo 1-3, Faenza Editrice Ibérica, S.L.
- [10] Nilo Tozzi, Smalti Ceramici, Considerazioni Teoriche e Pratiche, Faenza Editrice S.P.A., 1992.
- [11] Gazulla M. F., Gómez P., Moreno A., Bou E. (2001) “Estudio de algunos factores que afectan a la solubilidad de fritas en suspensiones de vidrados”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 40 [2] 131-138.
- [12] López P. E., Castelló J. B. C., Cordoncillo E. C. (2001) Vidrados y pigmentos cerámicos- Tomo I, Faenza Editrice Iberica s.l..
- [13] Enrique Navarro J.E., Amorós Alberó J.L, Escardino Benlloch A., Blasco Fuentes A. (1984), Controles de fabricacion de azulejos, Instituto de Química Técnica.
- [14] Andreola F., Pozzi P., Romagnoli M. (1999) “Reología de suspensiones de vidrados cerâmicos para monococción: estudo de la influencia de los aditivos utilizados”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 38 [3] 209-213.
- [15] Enrique Algora Pérez, Apuntes de vidrados y colores cerâmicos, Instituto de Formacion Profesional nº 2 de Castellon, 1991.

- [16] Bou E., Fernanda Gazulla M., José Orts M., Sánchez E., Sanz V., Viciano F (2000), Manual para el control de la calidad de materias primas empleadas en la preparación de los vidriados cerâmicos, Instituto Tecnologia Ceramica-AICE.
- [17] Galindo Renal G., El moldeo en la fabricación de la baldosa cerámica, Edicion Macer, 2002.
- [18] <http://phys.strath.ac.uk/12-337/LaserDiffraction/laser-diffraction.html>.
- [19] Eberhart J. P. (1995) Structural and chemical analysis of materials, Willey.
- [20] Société d'Études d'Automatisation de Régulation et d'Appareils de Mesures-SETARAM Tg.DTA92, installation, B/0315n.
- [21] Belda A, Blasco A., Montiel E., Orts m. J. (1990) “El acoplamiento vidriado-soporte factores de los que depende y su control industrial, Técnica Cerámica, nº 190.
- [22] Amorós J. L., Negre F., Belda A., Sanches E. (1990) “Acuerdo Vidrado – Soporte (I) Causas y Factores de los que Depende” Técnica Cerâmica, n.º 179.
- [23] Operating Instructions Dilatometer DIL 402 PC (1999), Netzsch.
- [24] Ed. Int. CERLabs, European Network of National Ceramic Laboratories, Ceramic tiles the ISO International Standards for Ceramic tiles, 1993.
- [25] Rodrigo Moreno Botella, Reologia de suspensiones cerâmicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, 2005.
- [26] Colore, pigmenti e colorazione in cerâmica (2003), Societa Cerâmica Italiana, S.A.L.A.
- [27] Minolta Co. Ltd. – User Manual (1988), Minolta CM-508d, Japan.
- [28] J.L. Amorós Albero, V. Beltrán Porcar, A. Blasco Fuentes, J.E. Enrique Navarro, A. Escardino Benlloch, F. Negre Medall, Defectos de fabricacion de pavimentos y revestimientos cerâmicos, Instituto de Tecnologia Cerâmica- AICE, patrocinado por IMPIVA, 1991.